

Über isomere Hydrazin-disulfonate
und Hydrazide der Orthophosphorsäure

Von Leopold Hupfer
aus Magdeburg



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Über isomere Hydrazin-disulfonate
u. Hydrazide der Orthophosphorsäure

Inauguraldissertation
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen
zur
Erlangung des Doktorgrades
vorgelegt von
Leopold H u p f e r
aus
Magdeburg
1959



Tag der mündlichen Prüfung: 15. 7. 1959

Dekan: Professor Dr. R. Fleischmann

Berichterstatter: Professor Dr. A. Meuwesen

Berichterstatter: Professor Dr. G. Hesse

Vorliegende Arbeit wurde von Juni 1956
bis Dezember 1958 im Institut für
Anorganische Chemie der Universität Erlangen
ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer
Herrn Universitätsprofessor Dr. Alwin M e u w s e n ,
unter dessen Anleitung die Arbeit entstand, danke ich
herzlich für viele Ratschläge und Belehrungen sowie
für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
<u>Zusammenfassung</u>	1
<u>Darstellung einiger isomerer Disulfonate und deren Eigenschaften</u>	
<u>Allgemeiner Teil</u>	
Literaturübersicht	3
Darstellung isomerer luteo-hydrazin- disulfonate	6
Darstellung isomerer Hydrazindisulfonate mittels Permutit RS	7
Beständigkeit der isomeren Hydrazin- disulfonate	9
Polarographische Untersuchungen von Hydrazinsulfonaten	11
<u>Versuchsteil</u>	
Bereitung der Ausgangsstoffe	
$C_5H_5H(HO_3S \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3H)NH_5C_5$	15
$NH_4(O_3S \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3)NH_4, H_2O$	16
$Ba(O_3S \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3), 2H_2O$	16
$NH(SO_3K)_2$	16
$H_2NO \cdot SO_3H$	16
$H_2N \cdot N(SO_3K)_2$	17
$Ba(O_3S)_2N \cdot NH_2, 2H_2O$	17
$(NH_4)_2(O_3S)_2N \cdot NH_2$	17
Darstellung von Hydrazindisulfonaten	18
<u>Symmetrische Disulfonate</u>	
$(O_3S \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3)Ca, 2H_2O$	19
$(O_3S \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3)Mg, 5H_2O$	19

$(O_3S \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3)Zn, 5H_2O$ 20

$(O_3S \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3) Cd, 2H_2O$ 20

$[(O_3S \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3)]_3 [Co(NH_3)_6]_2, 4H_2O$ 21

Asymmetrische Disulfonate

$H_2N \cdot N(SO_3)_2Ca, 2H_2O$ 22

$H_2N \cdot N(SO_3)_2Mg, 7H_2O$ 22

$[H_2N \cdot N(SO_3)_2]_3 [Co(NH_3)_6]_6, H_2O$ 23

Über Hydrazide der Orthophosphorsäure

Allgemeiner Teil

Literaturübersicht 24

Darstellung von $H_2N \cdot NH \cdot P(O)(OC_6H_5)OH$ 26

Verlauf der Hydrolyse von $H_2N \cdot NH \cdot P(O)(OC_6H_5)_2$ 28
in der Siedehitze mit verschieden konzen-
trierter Lauge

Versuche zur Darstellung von $H_2N \cdot NH \cdot PO_3Na_2$ 29

$H_2N \cdot P(O)(OC_6H_5)ONa, H_2O$ 31

$H_2N \cdot P(O)(OC_6H_5)OK$ 31

$H_2N \cdot P(O)(OC_6H_5)OH$ 31

Umsetzung von $Cl_2P(O)(OC_6H_5)$ 33

Über die Darstellung von N_2H_4 abs. 34

Versuchsteil

$ClP(O)(OC_6H_5)_2$ 37

$Cl_2P(O)(OC_6H_5)$ 38

$H_2N \cdot NH \cdot P(O)(OC_6H_5)_2$ 39

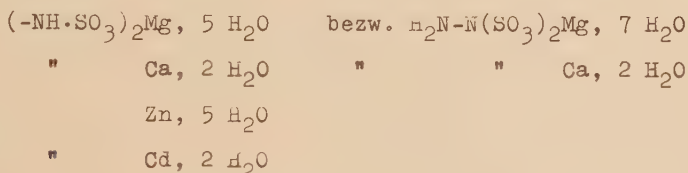
$NH_2 \cdot P(O)(OC_6H_5)_2$ 39

Darstellung von absolutem N_2H_4	40
Bromatometrische Titration von abs. Hydrazin	43
Phosphorbestimmung in Phosphorsäurephenylester	44
Titration von Phenol nach Koppeschar	46
Phenolbestimmung in Anwesenheit von	47
N_2H_4 , $C_6H_5OP(O)(ONa)NH \cdot NH_2$, $C_6H_5O \cdot P(O)(ONa)_2$	
$H_2N-NH \cdot P(O)(OC_6H_5)OH$	49
$H_2N-NH \cdot P(O)(OC_6H_5)ONa, H_2O$	49
$NH_2 \cdot P(O)(OC_6H_5)OH$	52
Verlauf der alkalischen Verseifung von	52
$H_2N-NH \cdot P(O)(OC_6H_5)_2$	
Versuche zur Darstellung von $H_2N-NH \cdot PO_3Na_2$	53
Fraktionierte Fällung von $H_2N-NH \cdot PO_3Na_2$	54
mit Methanol	
Umsetzung von $Cl_2P(O)(OC_6H_5)$ mit abs. N_2H_4	55
im Molverhältnis 1 : 4	
Isolierung von $OP(NH-NH_2)_2OC_6H_5$ als	56
$C_6H_5O(O)P(NH-N=CH \cdot C_6H_5)_2$	
Literaturverzeichnis	58

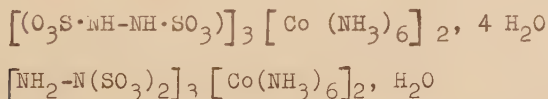
Zusammenfassung

Darstellung einiger isomerer Hydrazin-disulfonate:

Es wurde auf verschiedenen Wegen versucht, einige weitere isomere Hydrazin-disulfonate zu erhalten. Durch Umsetzung der isomeren NH_4 -Hydrazin-disulfonate mit Me^{2+} gesättigtem Kationenaustauscher gelang es



in farblosen, sehr leicht löslichen, praktisch Sulfat-freien Kristallen herzustellen. Ebenfalls neu dargestellt wurden die orangefarbenen, sehr schwer löslichen Luteosalze der isomeren Hydrazin-disulfosäuren:



Während die symmetrischen Hydrazin-disulfonate in der Kälte von 2 n HCl erst nach einiger Zeit allmählich zerlegt werden, tritt bei den asymmetrischen Verbindungen sofort weitgehende Hydrolyse ein. Durch 2 n NaOH werden die symmetrischen Hydrazin-disulfonate bereits in der Kälte, die asymmetrischen Verbindungen erst in der Siedehitze unter N_2 -Entwicklung merklich zersetzt.

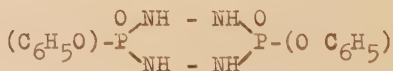
Bei der polarographischen Aufnahme der Stromspannungskurven der verschiedenen Hydrazin-Sulfonate zeigen diese nur dann eine anodische Stufe, wenn an beiden Stickstoff-Atomen des Hydrazins noch H gebunden ist; dann wird auch $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ reduziert.

Über Hydrazide der Orthophosphorsäure

Hydrazido- sowie Amido-diphenylphosphorsäure-ester lassen sich durch starke Laugen stufenweise hydrolysieren. Während die Abspaltung der ersten Phenylgruppe bereits mit verdünnten Laugen bei mäßiger Temperatur erfolgt, wird die zweite Phenylgruppe erst mit starken Laugen in der Siedehitze herausgenommen. Es konnte das Na- und K-Salz der Amido- und das Na-Salz der Hydrazidophenylphosphorsäure sowie die beiden freien Säuren in guter Ausbeute neu hergestellt werden.

Es gelang, aus dem Hydrolysat Dinatrium-hydrazidophosphat mit Methanol auszufällen. Dieses ist aber stets mit geringen Mengen Phosphat verunreinigt, da die P-O-Bindung durch Lauge langsam angegriffen wird. Günstigstenfalls wurde das Verhältnis N : P = 2 : 1.06 statt 2 : 1 gefunden.

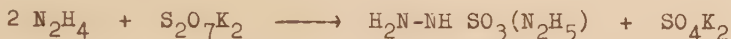
Bei der Umsetzung von abs. N_2H_4 mit $Cl_2P(O)(OC_6H_5)$ in Acetonitril wurde entstehendes $OP(NH \cdot NH_2)_2(O \cdot C_6H_5)$ als Di-Benzalverbindung isoliert, daneben wurde eine in H_2O unlösliche, dagegen in Alkohol leicht lösliche Substanz gewonnen, die folgende Struktur besitzen könnte:



Darstellung einiger isomerer Disulfonate und deren Eigenschaften

Allgemeiner Teil

Hydrazin wurde durch Curtius (1) 1887 aus organischen Derivaten erstmals dargestellt. Stollé setzte es 1899 mit Pyrosulfat um (2):



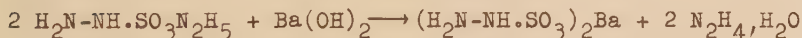
Aus dem Reaktionsgemisch isolierte er in geringer Ausbeute Benzal-Hydrazinsulfonat, gewann daraus $\text{H}_2\text{N-NH} \cdot \text{SO}_3\text{K}$ und berichtet über dessen reduzierende Wirkung gegenüber $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ sowie über die Hydrolyse in mineral-saurer Lösung.



Traube und Vockerodt (3) leiteten 1914 durch N_2H_4 ein SO_3 -Luft-Gemisch und erhielten $(\text{H}_2\text{N-NH} \cdot \text{SO}_3)_2\text{Ba} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:



und



Sie beschreiben auch das Na-, K-, NH_4 -, Ag-, Ca-, Sr-Salz der $\text{H}_2\text{N-NH} \cdot \text{SO}_3\text{H}$, gewonnen mit SO_4H_2 aus dem Ba-Salz die freie Säure und erhielten schließlich aus ihr mit Kaliumnitrit $\text{N}_3 \cdot \text{SO}_3\text{K}$, Kaliumazidosulfonat.

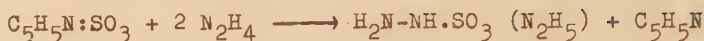
Traube und Brehmer (4) 1919 sulfonierten neben anderen Verbindungen auch N_2H_4 mit FSO_3Me



und erhielten gute Ausbeuten an K und NH_4 Salz.

Einen einfacheren Weg fand Baumgarten (5/6) als er zur Sulfonierung von Hydrazin die von ihm gefundene

N-Pyridiniumsulfosäure wählte:

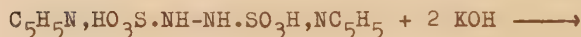
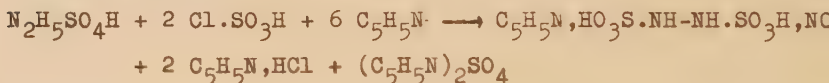


Die Ausbeute lag bei 60 - 65 %.

Tischer (7) beschreibt als weitere Hydrazin-monosulfonate das Mg-, Cu-, Pb-, Mn-, Co-, Ni-Salz, die meist mit 4 H₂O kristallisieren. Es gelang ihm auch, die Darstellung der freien H₂N-NH.SO₃H wesentlich zu verbessern, indem er diese aus dem N₂H₅-Salz mit Eisessig fällte.

Stollé und Hofmann (8) stellten schon 1904 durch Sulfonierung von H₂N-NH.CO₂H, N₂H₄ (aus N₂H₄ + CO₂ zu erhalten) mit Cl.SO₂.OC₂H₅ das Disulfonat KO₃S.NH-NH.SO₃K her.

Aber erst durch Umsetzung von Cl.SO₃H mit N₂H₅SO₄H in Pyridin nach Raschig (9) wurden die symmetrischen Hydrazin-disulfonate leicht zugänglich:



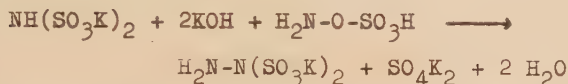
Er beobachtete auch, daß dieses Disulfonat in der Kälte mit NO₂H Azidosulfonat, N₃.SO₃K liefert und beim Erwärmen mit KOH quantitativ zerfällt:



Konrad und Pellens (10) (1929) beschreiben das Pyridinium-, Na-, NH₄- und Ba-Salz. Durch Oxydation des Pyridiniumsalzes, am besten mit Hypochlorit bei -20°, erhielten sie gelbes, explosives Azo-disulfonat, KO₃S.N=N.SO₃K, womit der symmetrische Bau der bislang bekannten Hydrazin-disulfonate als gesichert gelten konnte.

Die noch ausstehenden drei Sulfosäuren des N₂H₄ wurden als Salze erst 1955 bekannt (11/12): die Amidierung von HN(SO₃K)₂ mit H₂NOSO₃H lieferte in etwa 50%iger Ausbeute

Hydrazin-isodisulfonat oder asymmetrisches Hydrazin-disulfonat:



Durch Umsatz mit Ba-acetat wurde (in H_2O) schwer lösliches $\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{SO}_3)_2\text{Ba}$, $2\text{H}_2\text{O}$ und daraus das Na- und NH_4 -Salz gewonnen, die im Gegensatz zu den symmetrischen Verbindungen H_2O -frei kristallisieren.

Weiterhin führte die Sulfonierung von $\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{SO}_3)_2(\text{NH}_4)_2$ mit $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} : \text{SO}_3$ erstmals zum Hydrazin-trisulfonat, $(\text{NH}_4)_3\text{O}_3\text{S}.\text{NH}-\text{N}(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2$.

Endlich konnte das sehr beständige Hydrazin-tetrasulfonat (11,12,13) durch Oxydation von symmetrischem Hydrazin-disulfonat über Azo-disulfonat erhalten werden. Auch das NH_4 -, Na- und Ba-Hydrazin-tetrasulfonat wurden hergestellt. Neuerdings wurde das Hydrazin-tetrasulfonat auch durch anodische Oxydation von Imidodisulfonaten zugänglich (14).

Das Ziel dieser Arbeit war es, einige neue symmetrische wie asymmetrische Hydrazin-disulfonate herzustellen, um das Verhalten dieser isomeren Verbindungen genauer kennenzulernen.

Bislang sind symmetrisches Na-, K-, NH_4 -, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ -, Ba- sowie asymmetrisches Na-, K-, NH_4 - und Ba-Hydrazin-disulfonat bekannt.

Unter ihnen sind, wie nachstehende Tabelle zeigt, die K- und Ba-Salze ziemlich schwer löslich, 100 ml gesättigte Lösung enthalten bei 20

	g	mmol
$\text{K}_2(\text{O}_3\text{S.NH.NH.SO}_3), \text{H}_2\text{O}$	2,3	8,0
$\text{H}_2\text{N.N}(\text{SO}_3\text{K})_2$	2,5	9,3
$(\text{O}_3\text{S.NH.NH.SO}_3)\text{Ba}, 2\text{H}_2\text{O}$	2,0	5,5
$\text{H}_2\text{N.N}(\text{SO}_3)\text{Ba}, 2\text{H}_2\text{O}$	1,1	3,0

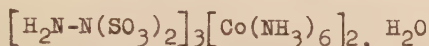
Kristalline Niederschläge geben symmetrisches wie asymmetrisches Hydrazin-disulfonat mit $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$.

Untersucht wurden die sehr schwer löslichen Luteosalze. Die sich vom $\text{O}_3\text{S.NH.NH.SO}_3^-$ ableitende orangefarbene Verbindung besitzt die Zusammensetzung:



19 mg $\text{O}_3\text{S.NH.NH.SO}_3^-$ in 10 ml H_2O (also 10^{-2}m) geben noch mit 10 ml einer 0,1 m Luteochlorid-Lösung nach längerem Stehen einen orangefarbenen Niederschlag. Beim Versuch, das Luteosalz umzukristallisieren, tritt unter NH_3 -Entwicklung Zersetzung ein. Doch kann es aus etwa 0,5 m $\text{H}_3\text{C.COOH}$ in schönen Nadeln erhalten werden.

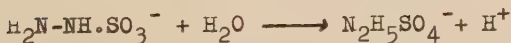
$\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{SO}_3)_2^{2-}$ liefert mit Luteochlorid zwar auch einen orangefarbenen, zunächst jedoch nicht einheitlichen Niederschlag. Durch diese Cl-haltige Fällung können noch 4 mg $\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{SO}_3)_2^{2-}$ in 10 ml H_2O nach Zusatz von 10 ml 0,5 m $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ nach einigem Stehen erkannt werden. Daraus gelang es, definiert zusammengesetztes



zu isolieren und ein weiteres, nicht näher untersuchtes Cl-haltiges Luteosalz abzutrennen.

Wie orientierende Vorversuche zeigten, ist die überwiegende Zahl von Hydrazin-disulfonaten (die Ag-, Mg-, Ca-, Sr-, Zn-, Cd-, Pb-, Co-, Ni-Salze) in Wasser leicht löslich. Um einige von ihnen in festem Zustand zu isolieren, wurden folgende Wege beschritten:

Heiße verdünnte Lösungen von schwerlöslichen $(\text{O}_3\text{S}-\text{NH}-\text{NH}-\text{SO}_3)_2\text{Ba}, 2\text{H}_2\text{O}$ wurden mit wässrigen Lösungen von Mg-, Cd-, Mn- oder Co-Sulfat versetzt und die Filtrate rasch bei 40° und 12 Torr eingeeengt. Immer wurden nur sauer reagierende SO_4 -haltige Konzentrate erhalten, die nicht kristallisierten. Die zur Auflösung benötigte höhere Temperatur begünstigte offenbar die Hydrolyse der symmetrischen Verbindung.



Aus dem gleichen Grunde führte auch die Umsetzung heißer Lösungen des Kaliumsalzes, $\text{KO}_3\text{S}-\text{NH}-\text{NH}-\text{SO}_3\text{K}, \text{H}_2\text{O}$ mit Perchlorate zum selben Ergebnis.

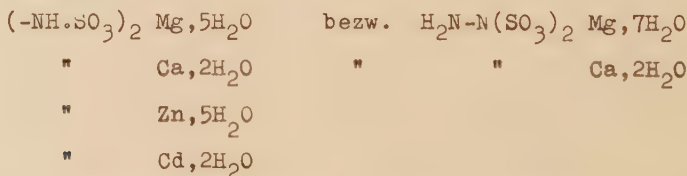
Auch etwa 15-stündiges Schütteln einer kalten $(\text{O}_3\text{S}-\text{NH}-\text{NH}-\text{SO}_3)\text{Ba}, 2\text{H}_2\text{O}$ -Suspension in Me-Sulfatlösung

führte nicht zum Ziel. Doch gelang es bei gleichzeitigem Zusatz von $\text{Mg}(\text{OH})_2$, das $\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{SO}_3)_2\text{Mg}$ zu gewinnen. Für die Darstellung der symmetrischen Verbindung ließ sich dieser Weg nicht beschreiten, weil zugefügtes $\text{Mg}(\text{OH})_2$ alkalische Spaltung bewirkte:



Aus diesem Grunde gelang es auch nicht, das Mg und Ca-Salz durch Vertreiben von NH_3 aus der $\text{NH}_4\text{O}_3\text{S.NH-NH.SO}_3\text{NH}_4$ -Lösung mit $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zu erzeugen. Beim Versuch, das noch unbekannte asymmetrische Pyridiniumsalz aus dem festen $\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2$ durch Erwärmen von trockenem Pyridin auf 100° zu gewinnen, wurde die Bildung der bereits bekannten symmetrischen Pyridiniumverbindung beobachtet.

Nur mit Hilfe eines Me^{2+} gesättigten Kationenaustausches (Permutit RS) gelang es, die isomeren NH_4 -Hydrazin-disulfonate in die entsprechenden Me-Hydrazin-disulfonate zu überführen. Dampft man sie sofort bei 20° und 0,4 Torr ein und impft die zähflüssigen Konzentrate, so kristallisieren



in farblosen, sehr leicht löslichen, praktisch Sulfat freien Kristallen. Es gelang nicht, sie aus ihren konzentrierten wässrigen Lösungen mit organischen Solventien wieder auszufällen. Versuche, mittels Austauscher SO_4^{2-} freies symmetrisches Blei oder Mangan-Salz zu gewinnen, hatte keinen Erfolg.

Es schien verlockend, auf demselben Wege auch die Isolierung der noch unbekannten freien $\text{HO}_3\text{S.NH-NH.SO}_3\text{H}$

zu versuchen, zumal die feste $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}.\text{SO}_3\text{H}$ schon längere Zeit bekannt ist (3, 4, 15). Es wurde aber eine etwa 1 m wässrige Lösung von $\text{HO}_3\text{S}.\text{N}-\text{N}.\text{SO}_3\text{H}$ mittels Austauscher erhalten, die bei 14° nach 20 Minuten BaSO_4 Reaktion gab. Auch die Ausfällung der freien Säure aus ihrer wässrigen Lösung mit einem Äthanol/Äther-Gemisch, was bei der freien Hydrazin-monosulfosäure in guter Ausbeute gelang (Audrieth), versagte.

Doch konnte durch Methanol aus der mittels Permutit gewonnenen wässrigen Lösung $\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{SO}_3\text{Ag})_2$ gefällt werden, das unter Luftausschluß verwahrt, haltbar zu sein scheint. Seine wässrige Lösung reagiert schon nach einigen Minuten sauer und scheidet dann schwarzes Silber ab.

Beständigkeit der Hydrazin-disulfonate

Die Kristall- H_2O haltigen symmetrischen K-, NH_4 -, Ba-Hydrazin-disulfonate sind, verschlossen aufbewahrt, wochenlang haltbar. Ein vor etwa einem Jahr hergestelltes K-Salz mit Ba^{2+} versetzt, zeigte keine BaSO_4 -Trübung. Ebenso kann das wasserfrei kristallisierende asymmetrische K- und NH_4 -Hydrazin-disulfonat einige Wochen unzersetzt aufbewahrt werden. Dagegen erwies sich eine Probe $\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{SO}_3)_2\text{Ba}$, 2 H_2O bereits nach drei Wochen SO_4^{2-} haltig.

Eine merkliche Umlagerung der asymmetrischen Salze in die isomeren symmetrischen Verbindungen, scheint bei Raumtemperatur nicht stattzufinden, da beim Versetzen ihrer wässrigen Lösungen mit Hg_2^{2+} niemals der für die symmetrische Verbindung eigentümliche gelbe, schwer lösliche Niederschlag beobachtet wurde, wodurch noch 0,2 mg $\text{O}_3\text{S}.\text{NH}-\text{NH}.\text{SO}_3^-$ in 1 ml angezeigt werden (E. = 200γ; Grenzkonzentration 1 : 5000).

Die neu dargestellten leicht löslichen Kristallwasser haltigen symmetrischen Ca-, Mg-, Zn-, Cd- sowie die asymmetrischen Ca- und Mg-Hydrazin-disulfonate sind schon am nächsten Tag schwach SO_4^{2-} -haltig. Nach 3 Monaten war $(-\text{NH}-\text{SO}_3)_2\text{Zn}$, 5 H_2O völlig hydrolysiert, während das auch 5 Kristall- H_2O enthaltende Mg-Salz mit Hg_2^{2+} noch den für $-\text{O}_3\text{S}-\text{NH}-\text{NH}-\text{SO}_3^-$ charakteristischen gelben Niederschlag gab.

Bei 8-stündigem trockenen Erhitzen auf 130° erleidet $\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2$ eine teilweise Umlagerung in die symmetrische Verbindung, bei über 200° entweicht SO_2 , im Rückstand findet sich reichlich SO_4^{2-} . Die symmetrischen Mg- und Ca-Salze gaben im Hochvakuum (0,1 Torr) bei 110° nur einen Teil ihres Kristallwassers ab, daneben fand Hydrolyse statt.

$\text{Cd}(\text{O}_3\text{S}-\text{NH}-\text{NH}-\text{SO}_3)$, 2 H_2O wird bei 57° und $0,5 \cdot 10^{-2}$ Torr unter völligem Verbrauch seines Hydratwassers in CdSO_4 und $(\text{N}_2\text{H}_5)\text{SO}_4\text{H}$ zersetzt.

Bringt man etwa 5%ige wässrige Lösungen der beiden isomeren K-Hydrazin-disulfonate zum Sieden, so tritt bei der asymmetrischen Verbindung sehr rasch Hydrolyse unter Entstehung von SO_4^{2-} und H^+ ein, die symmetrische Verbindung wird bei Siedehitze erst nach etwa 3 min. merklich zersetzt.

Versetzt man eine Lösung von symmetrischem Hydrazin-disulfonat bei Raumtemperatur mit einigen Tropfen 2 n HCl, so tritt mit Ba^{2+} erst nach geraumer Zeit allmählich eine BaSO_4 -Trübung auf, beim asymmetrischen Hydrazin-disulfonat fällt dagegen sofort reichlich BaSO_4 aus.

$\text{K}(\text{O}_3\text{S})_2\text{N}-\text{NH}_2$ läßt sich aus heißer 1 n KOH bei nur geringer Zersetzung mit einer Ausbeute von 85 % umkristallisieren, die symmetrische Verbindung erleidet mit 1 n NaOH schon in der Kälte unter N_2 -Entwicklung deutliche, in der

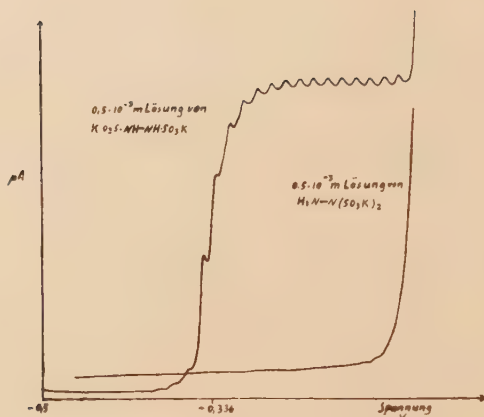
Hitze stürmische Zersetzung.

Die isomeren Hydrazin-disulfonate unterscheiden sich auch in ihrem Verhalten gegen $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ -Lösung. Während $\text{O}_3\text{S.NH.NH.SO}_3^-$ in der Kälte rasch Silber abscheidet, bewirkt $\text{H}_2\text{N.N}(\text{SO}_3)_2^{2-}$ nach Stunden und selbst beim Erwärmen keine Reduktion. Noch 80% in 0,5 ml $\text{O}_3\text{S.NH.NH.SO}_3^-$ mit 0,5 ml 10%iger AgNO_3 -Lösung versetzt, geben bei tropfenweiser Zugabe von 1 ml halb konz. NH_3 -Lösung eine schwarze Ag-Abscheidung (E. 80%; Grenzkonzentration 1 : 12500).

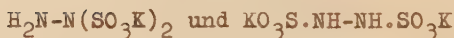
Polarographische Untersuchungen von Hydrazinsulfonaten

Der Unterschied im Reduktionsvermögen der beiden isomeren Hydrazin-disulfonate im Verhalten gegen $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ konnte auch durch polarographische Messungen an der tropfenden Hg-Elektrode bestätigt werden. - Für die Anregung und Durchführung dieser Untersuchung sind wir den Herren Dr. Iwantscheff und Dr. v. Sturm von den Siemens-Schuckertwerken sehr zu Dank verpflichtet.

Bei Aufnahme der Strom-Spannungskurve einer $0,5 \cdot 10^{-3}$ molaren Lösung von $(\text{-NH-SO}_3\text{K})_2, \text{H}_2\text{O}$ in 0,05 n NaOH wird eine gut ausgebildete anodische Stufe mit einem Halbstufenpotential von -0,37 V erhalten. Dagegen läßt sich asymmetrisches $\text{H}_2\text{N.N}(\text{SO}_3\text{K})_2$ nicht an der tropfenden Hg-Elektrode oxydieren. Die bei der symmetrischen Hydrazin-disulfosäure erhaltene Stufe ist konzentrationsproportional.



Strom-Spannungskurve



Wurde die wässrige Lösung von $\text{KO}_3\text{S} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{K}$ einige Tage bei Raumtemperatur verwahrt, so zeigte das Polarogramm eine Stufenerniedrigung. Die Konzentration der polarographisch ansprechenden Molekelart muß also abgenommen haben, und zwar nach 12 Tagen auf die Hälfte, nach 18 Tagen auf $1/3$ des Anfangswertes. Sie beruht auf der hydrolytischen Spaltung von $\text{KO}_3\text{S} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{K}$ unter Entstehung des an der tropfenden Hg-Elektrode zwischen -2,0 und 0 Volt nicht oxydierbaren $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH}_2$.

$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ besitzt in 0,5 molarer NaOH ein gut ausgebildetes Halbstufenpotential von -0,34 Volt.



Strom-Spannungskurve von
H₂N-NH-SO₃K in 0.5 n NaOH

Bei der HO₃S-NH-NH-SO₃H könnte die Hydrolyse über H₂N-NH-SO₃H, der beständigsten Sulfosäure des Hydrazins, führen; aus den polarographischen Messungen gealterter KO₃S-NH-NH-SO₃K-Lösungen kann das jedoch nicht entnommen werden, da sich die Halbstufenpotentiale dieser beiden Hydrazin-sulfosäuren zu wenig unterscheiden.

Frische Lösungen von (KO₃S)₂N-N(SO₃K)₂ lassen sich zwischen 0 und -2,0 Volt nicht oxydieren, in Übereinstimmung dazu wird Ag(NH₃)₂⁺ von Tetrasulfonat nicht reduziert. Nach 4 - 7 Tagen erscheint eine mit zunehmendem Alter anwachsende Stufe, was auf langsame Hydrolyse der Verbindung unter Entstehung reduzierbarer Zwischenstufen hindeutet.

Die Sulfosäuren des Hydrazins weisen nur dann eine anodische Stufe in der Strom-Spannungskurve auf, wenn an beiden N-Atomen des Hydrazins noch H gebunden ist; dann wird auch $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ reduziert.

Die Zahl der an der Elektrodenreaktion beteiligten Elektronen kann nicht ermittelt werden, da die Diffusionskonstanten der Hydrazin-sulfosäuren noch unbekannt sind.

Versuchsteil

Ausgangsstoffe:

$\text{C}_5\text{H}_5\text{H}(\text{HO}_3\text{S}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{H})\text{NH}_5\text{C}_5$ wurde nach E. Konrad und L. Pellens (9) dargestellt.

Etwa im Laufe von 3 h werden zu einer Aufschlämmlung von 130 g (1 mol) trockenem, fein pulverisiertem $\text{N}_2\text{H}_5\text{SO}_4\text{H}$ in 600 g (7,6 mol) abs. Pyridin unter guter Kühlung und Rühren 300 g (2,6 mol) ClSO_3H eingetropft. Dann wird unter kräftigem Schütteln auf dem Wasserbad erhitzt, bis sich alles zu einer gelben, zähen Masse gelöst hat. Nach Kühlen auf 50° gibt man in einem Guß 500 ml Methanol hinein; das Pyridiniumsalz kristallisiert dann bei langsamem Abkühlen auf Zimmertemperatur in schönen farblosen Nadeln aus. Nach 2-stündigem Stehen bei 0° wird abgesaugt, mit Methanol, dann Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 250 - 260 g (= 71 - 74,5 % d. Th.)

Frisch hergestellte Präparate sind schwach, ältere stark SO_4 -haltig.

Ihre Reinigung kann durch Auflösen in Eisessig und Ausfällen mit einem Methanol/Aceton-Gemisch, möglichst unter Feuchtigkeitsausschluß, erreicht werden.

Unter Umschwenken werden 50 g ($1/7$ mol) unreines Pyridiniumsalz in 80 ml kaltem Eisessig gelöst. Es wird vom Rückstand getrennt (Glasfritte) und das Filtrat langsam unter Rühren mit 300 ml eines Methanol-Aceton-Gemisches (1:1) versetzt. Das Pyridiniumsalz scheidet sich in kleinen Nadeln aus. Es wird mit Methanol, dann Äther gewaschen und im Vakuum über NaOH getrocknet.

Ausbeute: ca. 40 g (= 80 % d. Th.)

$\text{NH}_4(\text{O}_3\text{S.NH.NH.SO}_3)$ NH_4 , H_2O wurde auch nach

E. Konrad und L. Pellens (9) gewonnen. Es werden 50 g (1/7 mol) der Pyridiniumverbindung in 50 ml H_2O gelöst und bei äußerer Kühlung mit Eis/Kochsalz unter gleichzeitigem Rühren konz. Ammoniaklösung zugegeben, bis alkalische Reaktion auftritt. Zusatz von 100 ml Methanol und 1 h Stehen bei 0° vervollständigt die Fällung.

Ausbeute: ca 28 g (= 80 % d. Th.)

$\text{Ba}(\text{O}_3\text{S.NH.NH.SO}_3)$, 2 H_2O gemäß der Vorschrift von

E. Konrad und L. Pellens (9) wurden zu einer auf 50° erwärmten Lösung von 12,2 g (1/20 mol) BaCl_2 , 2 H_2O in 50 ml H_2O langsam unter Rühren 17,5 g (1/20 mol)

$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{HO}_3\text{S.NH.NH.SO}_3\text{H})$ $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ in 25 ml H_2O zugetropft. Das ziemlich schwer lösliche, in kleinen Nadeln anfallende Bariumsalz wird abgetrennt und aus H_2O umkristallisiert.

Ausbeute: 12 g (= 66 % d. Th.)

$\text{HN}(\text{SO}_3\text{K})_2$

444 g (2 mol) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ werden in 1200 ml heißem H_2O gelöst und nach Abkühlen mit 85 g KNO_2 (1 mol) in 200 ml H_2O versetzt. Das in exothermer Reaktion gebildete $\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_3$, 2 H_2O wird nach mehreren h Stehen abgesaugt, mit wenig 2n H_2SO_4 zu einem Brei angerührt und 24 h stehen gelassen. Man wäscht mit 100 ml H_2O , löst das entstandene $\text{HN}(\text{SO}_3\text{K})_2$ portionsweise in etwa 600 ml siedendem, schwach NH_3 -haltigem H_2O auf, wobei man sich durch Zugabe einiger Tropfen Phenolphthalein von der ständig alkalischen Reaktion überzeugt. Nach dem Kühlen wird das $\text{HN}(\text{SO}_3\text{K})_2$ abgesaugt und mit Methanol, dann Äther gewaschen.

Ausbeute: ca. 160 g (= 63 % d. Th.)

$\text{H}_2\text{NO.SO}_3\text{H}$

Zur Auflösung von 200 g (1,2 mol) $(\text{H}_2\text{NOH})_2 \cdot \text{SO}_4\text{H}_2$ in 200 ml konz. SO_4H_2 werden im Laufe von 90 min 245 ml

65 %iges Oleum unter Rühren zugetropft. Anschließend wird das Gemisch 15 min auf 100° erhitzt, dann läßt man langsam erst auf Raumtemperatur, später im Eisbad auf 0° abkühlen. Auf einer G 3-Ertritte wird scharf abgesaugt, die Kristalle zweimal mit 600 ml eiskaltem Äther kräftig verrührt, wiederum abgesaugt und mit je 200 ml Äther nochmals gewaschen, dann im Vakuum über P_2O_5 getrocknet.

Ausbeute: 230 g 92,2 %iges Produkt (= 77 % d. Th.)

$H_2N-N(SO_3K)_2$

Zu einer Lösung von 127 g (0,5 mol) $HN(SO_3K)_2$ und 84 g (1,5 mol) KOH in 800 ml H_2O wird bei 40° eine frisch bei 0° bereitete Lösung von 57 g (0,5 mol) $H_2N.O.SO_3H$ in 200 ml H_2O unter Rühren im Laufe von 45 min zugetropft. Die Temperatur wird weitere 3 Stunden auf 40° gehalten, dann wird das Reaktionsgemisch einige Stunden im Eisschrank aufbewahrt. Es wird abgenutscht, mit Methanol, dann Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 68 g 95%iges Produkt (= 48 % d. Th.)

$H_2N-N(SO_3K)_2$ kann mit etwa 85 % Ausbeute aus 1 n KOH umkristallisiert werden.

$Ba(O_3S)_2N-NH_2, 2H_2O$ wurde nach Tischer (12) durch Umsetzen von $H_2N-N(SO_3K)_2$ mit $BaAc_2, H_2O$ in wässriger Lösung in ca. 90%iger Ausbeute erhalten.

$(NH_4)_2(O_3S)_2N-NH_2$ wurde ebenfalls nach Tischer (12) aus dem $H_2N-N(SO_3)_2Ba, 2H_2O$ und $SO_4(NH_4)_2$ mit einer Ausbeute von ca. 80 % dargestellt.

Permutit RS

Zum Kationenaustausch wurde Permutit RS, bezogen von der Permutit AG, Berlin/Duisburg, verwendet.

Darstellung von Hydrazin-disulfonaten

Die nachstehend mit Hilfe von Permutit RS Austauscher gewonnenen isomeren Hydrazin-disulfonate wurden auf folgendem Weg erhalten:

Eine Lösung von $\text{NH}_4 \text{O}_3\text{S} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3 \text{NH}_4$, H_2O wird durch eine mit dem gewünschten Kation gesättigte Austauschersäule geschickt. Die sie verlassende Salzlösung wird sofort im Hochvakuum (0,4 Torr) bei Raumtemperatur bis zur Zähflüssigkeit eingeeengt. Nach Zugabe von Impfkristallen erstarrt die Masse alsbald unter Wärmeabgabe; der Kristallbrei wird auf einem Tonteller im Exsikkator über NaOH aufbewahrt.

Symmetrische Disulfonate

(O₃S.NH-NH.SO₃) Ca, 2 H₂O

5 g NH₄O₃S.NH-NH.SO₃NH₄, H₂O (20 mmol) gelöst in 30 ml H₂O, werden innerhalb 20 min durch die Austauschersäule geschickt, die etwa 50 g mit Ca²⁺ gesättigtem Permutit enthält. Es wird mit 30 ml H₂O nachgewaschen.

Ausbeute: 4,9 g (= 90 % d. Th.)

77.4, 118,6 mg Sbst.:	11.55,	17.6 ml	0,1 n BrO ₃ ⁻
211,6, 220.5 mg Sbst.:	15.9,	16.6 ml	0,1 n MnO ₄ ⁻
208.9, 240.1 mg Sbst.:	364.3,	420.0 mg	SO ₄ Ba.

(O₃S.NH-NH.SO₃) Ca, 2 H₂O
(266.3)

Ber.	N 10.5	Ca 15.1	S 24.1
Gef.	10.5, 10.4	15.1, 15.1	24.0, 24.0

(O₃S.NH-NH.SO₃) Mg, 5 H₂O

Durch die vorher mit Mg²⁺ gesättigte Austauschersäule, welche etwa 250 g Harz enthält, läßt man in etwa 1 h 24.4 g (0,1 mol) NH₄O₃S.NH-NH.SO₃NH₄, H₂O in 100 ml H₂O passieren.

Ausbeute: 27 g (= 88 % d. Th.)

151.6, 162.0 mg Sbst.:	19.8,	21.05 ml	0,1 n BrO ₃ ⁻
246.0, 202.3 mg Sbst.:	88.9,	71.9 mg	P ₂ O ₇ Mg ₂
146.0, 228.0 mg Sbst.:	221.4,	346.1 mg	SO ₄ Ba.

4.359 mg Sbst.: 1.471 mg H₂O

(O₃S.NH-NH.SO₃Mg, 5 H₂O
(304.6)

Ber.	N 9.2	Mg 7.98	S 21.1	H 3.97
Gef.	9.2, 9.1.	7.9, 7.8	20.8, 20.9	3.78

$(O_3S.NH-NH.SO_3) Zn, 5 H_2O$

15 g (61 mmol) sym. NH_4 -Hydrazinsulfonat werden in 70 ml H_2O gelöst und durch etwa 200 g Austauscherharz geschickt, das vorher mit Zn-Salz-Lösung behandelt wurde.

Ausbeute: 12 g (= 56 % d. Th.)

82.4, 100.6 mg Sbst.: 9.46, 11.51 ml 0,1 n BrO_3^-
 250.4, 237.4 mg Sbst.: 109.9, 104.4 mg $P_2O_7Zn_2$
 249.8, 191.6 mg Sbst.: 338.2, 258.1 mg SO_4Ba
 4.166 mg Sbst.: 1.245 mg H_2O
 $(O_3S.NH-NH.SO_3) Zn, 5 H_2O$
 (345.6)

Ber. N 8.1	Zn 18.9	S 18.6	H 3.5
Gef. 8.0, 8.0	18.8, 18.9	18.6, 18.5	3.35

$(O_3S.NH-NH.SO_3) Cd, 2 H_2O$

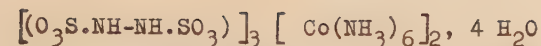
Man läßt im Laufe 1 h 20 g $NH_4O_3S.NH-NH.SO_3NH_4, H_2O$ (82 mmol) - gelöst in 100 ml H_2O - durch die mit Cd^{2+} gesättigte Austauschersäule, die mit 350 g Permutit beschickt ist, laufen.

Ausbeute: 19 g (68 % d. Th.)

118.1, 130.3 mg Sbst.: 13.75, 15.3 ml 0,1 n BrO_3^-
 259.0, 170.4, mg Sbst.: 354.0, 232.0 mg SO_4Ba
 386.2 mg Sbst.: 238.1 mg SO_4Cd
 5.706 mg Sbst.: 0.967 mg H_2O

$(O_3S.NH-NH.SO_3) Cd, 2 H_2O$
 (338.6)

Ber. N 8.27	Cd 33.2	S 18.9	H 1.8
Gef. 8.16, 8.22	33.2	18.8, 18.7	1.90



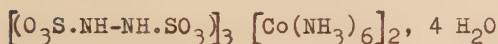
Beim Vereinigen von 5,3 g $Co(NH_3)_6 Cl_3$ (20 mmol) gelöst in 20 ml H_2O und 7,3 g (30 mmol) $NH_4O_3S.NH- - - - NH.SO_3NH_4$, H_2O in 10 ml H_2O , wurden 7.1 g trockenes Salz erhalten. (= 74 % d. Th.)

117.0, 110.2 mg Sbst.: 14.35, 13.8 ml 0,1 n BrO_3^-

102.8, 120.1 mg Sbst.: 12.8, 15.0 ml 0.1 n HCl

946.01 960.0 mg Sbst.: 116.0, 118.4 mg Co

3.871 mg Sbst.: 1.833 mg H_2O



(964,8)

Ber. N 8.7	NH_3 21.2	Co 12.3	H 5.2
(Hydrazin)			

Gef. 8.59, 8.77	21.2, 21.3	12.3, 12.3	5.3
-----------------	------------	------------	-----

Asymmetrische Disulfonate

$\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{SO}_3)_2\text{Ca}, 2 \text{H}_2\text{O}$

10 g $\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{SO}_3)_2(\text{NH}_4)_2$ (44 mmol) in 50 ml H_2O werden durch eine mit 100 g Ca^{2+} gesättigte Permutitsäule geschickt. Das Salz kristallisiert beim Eindunsten leicht aus.

Ausbeute: 11 g (= 93 % d. Th.)

99.0, 104.4 mg Sbst.: 14.7, 15.5 ml 0,1 n BrO_3^-
 140.6, 175.1 mg Sbst.: 10.6, 13.2 ml 0,1 MnO_4
 244.3, 280.3 mg Sbst.: 429.8, 491.4 mg SO_4Ba
 4.0 mg Sbst.: 0.801 mg H_2O

$\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{SO}_3)_2\text{Ca}, 2 \text{H}_2\text{O}$

(266.3)

Ber. N 10.5	Ca 15.1	S 24.1	H 2.27
Gef. 10.4, 10.4	15.1, 15.1	24.2, 24.1	2.24

$\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{SO}_3)_2\text{Mg}, 7 \text{H}_2\text{O}$

a) Durch die mit 100 g Harz beschickte Säule, sendet man 15 g $\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{SO}_3)_2(\text{NH}_4)_2$ (66 mmol) in 70 ml H_2O .

Ausbeute: 14 g (= 62 % d. Th.)

b) 7.3 g (20 mmol) fein gepulvertes $\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{SO}_3)_2\text{Ba}$, 2 H_2O , eine Spatelspitze MgO und 2.4 g (20 mmol) MgSO_4 in 50 ml H_2O werden über Nacht auf der Maschine geschüttelt. Das Filtrat wird im Vakuum beim Raumtemperatur eingeeengt.

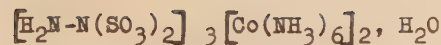
Ausbeute: 4.5 g (= 66 % d. Th.)

134.6, 88.0 Sbst.: 15.55, 10.20 ml 0.1 n BrO_3^-
 245.8, 307.3 Sbst.: 79.8, 98.5 mg $\text{P}_2\text{O}_5\text{Mg}_2$
 290.0, 308.4 mg Sbst.: 391.5, 418.3 mg SO_4Ba
 4.225 mg Sbst.: 1.723 mg H_2O

$\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{SO}_3)_2\text{Mg}, 7 \text{H}_2\text{O}$

(340.6)

Ber. N 8.2	Mg 7.1	S 18.8	H 4.73
Gef. 8.09, 8.1	7.09, 7.0	18.6, 18.6	4.56



Zu 13.5 g (60 mmol) $H_2N-N(SO_3)_2(NH_4)_2$ gelöst in 50 ml H_2O läßt man 10.7 g (40 mmol) $Co(NH_3)_6 Cl_3$ - in 100 ml H_2O - eintropfen. Der Niederschlag wird zweimal mit 150 ml H_2O aufgekocht und heiß abfiltriert.

Ausbeute: 8 g (= 44 % d. Th.)

162.1, 89.7 mg Sbst.: 21.2, 11.7 ml 0.1 n BrO_3^-

121.7, 161.0 mg Sbst.: 16.0, 21.0 ml 0.1 n HCl

899.9, 833.8 mg Sbst.: 115.7, 107.2 mg Co

4.108 mg Sbst.: 1.814 mg H_2O



(910.7)

Ber..	N 9.23	NH_3 22.4	Co 12.9	H 4.87
	(Hydrazin)			

Gef.	9.16, 9.14	22.4, 22.2	12.9, 12.9	4.94
------	------------	------------	------------	------

Über Hydrazide der Orthophosphorsäure

Allgemeiner Teil

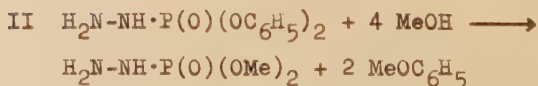
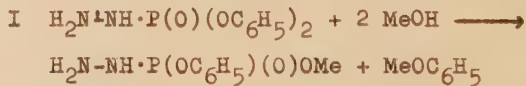
Während die Amido- und Diamido-phosphorsäuren sowie das Phosphoroxotriamid in den letzten Jahren in mehreren Arbeiten ausführlich beschrieben worden sind, ist bislang über die entsprechenden Hydrazido-phosphorsäuren und das Phosphoroxotrihydrazid nur wenig bekannt geworden.

F. Ephraim und M. Sackheim (18) berichten 1911 über die Darstellung von mono-hydrazidophosphaten. Zunächst versuchten die Autoren, den Amido-diphenylphosphorsäure-ester zu nitrieren, um durch Reduktion des Nitramids zum Hydrazid gelangen zu können. Aber es erfolgte stets Nitrierung an der Phenylgruppe und Abspaltung des Amidrestes.

Danach setzten sie das Chlorid der Diphenylphosphorsäure mit Hydrazinhydrat in Alkohol um und gewannen so in sehr guter Ausbeute Hydrazido-phosphorsäure-diphenylester.



Durch Verseifung mit Lauge sollten sich daraus die Hydrazidophosphate gewinnen lassen.



Ephraim und Sackheim beschreiben zunächst die Abspaltung einer Phenylgruppe und isolieren auf umständ-

lichem Wege das Na-, K-, Ba- und NH_4 -Salz des Mono-phenyl-phosphorsäure-esters (Gleichung I).

Erst durch mehrstündiges (etwa 3 h) Kochen mit 25%iger NaOH oder kurzzeitiges Erhitzen (10 min) mit "höchstkonzentrierter" Natronlauge soll schließlich die zweite Phenolgruppe abgespalten werden. Es werden das Na-, K- und Pb-Salz sowie das schwer lösliche saure Na- und K-Salz (Gleichung III) beschrieben.



Erhitzt man den Hydrazido-phosphorsäure-diphenyl-ester über seinen Schmelzpunkt, so soll dieser auf je 2 mol Ester 1 mol N_2H_4 verlieren und es entsteht daraus der Hydrazido-di-phosphorsäure-diphenylester (Gleichung IV).



Versuche, die freie Hydrazido-monophenyl-phosphorsäure sowie die Hydrazido-phosphorsäure selbst darzustellen, blieben ohne Erfolg.

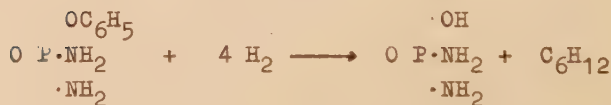
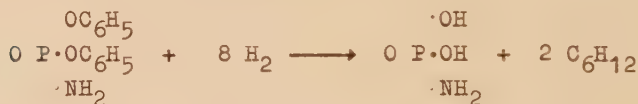
Es schien uns zunächst notwendig, die Angaben von Ephraim und Sackheim nachzuprüfen, zumal die Versuche unzulänglich beschrieben sind.

Zunächst versuchten wir Hydrazido-diphenylphosphorsäure stufenweise zu verseifen. Bereits auf $70 - 80^\circ$ erwärmte 2n NaOH löst innerhalb einiger Minuten unter Abspaltung einer Phenylgruppe die $\text{H}_2\text{N-NH}\cdot\text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ auf. Versetzt man ein solches Hydrolysat vorsichtig mit verd. HCl oder verd. HAc, fällt etwa beim Neutralpunkt freie Hydrazido-monophenylphosphorsäure aus. Die Säure ist in Wasser schwer löslich, bei 50° lösen sich 0.7 g unter schwach saurerer Reaktion (p_H 4) in 100 ml Wasser. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum hinter-

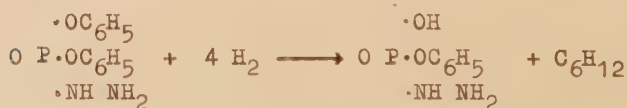
bleibt die unveränderte $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{OH}$.

Ephraim und Sackheim versuchten vergeblich, durch Umsetzung des Ba-Salzes mit der berechneten Menge H_2SO_4 zur $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{OH}$ zu gelangen, wahrscheinlich war es ihnen entgangen, daß mit dem BaSO_4 gleichzeitig die freie Säure ausgefällt wird.

Die Hydrazido-phenylphosphorsäure wurde 1958 auch auf anderem Wege hergestellt. Becke-Goehring und Sambeth (19) fanden, daß sich die Phenylester der Amido- und Diamido-phosphorsäure mit Platinoxid nach Adams hydrieren und spalten lassen:



Bei der Hydrierung von $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ (20) in Methanol werden jedoch nur knapp 4 Äquivalente H_2 aufgenommen:



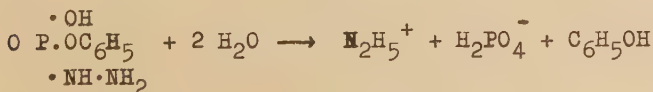
Die entstehende freie Hydrazido-monophenylphosphorsäure ist in Methanol unlöslich und entzieht sich wahrscheinlich dadurch einer weiteren Hydrierung. Die freie Säure wird aus dem Hydrierrückstand mit warmem Wasser herausgelöst und kann nach dem Einengen im Vakuum mit 63 % Ausbeute gewonnen werden. Für die Hydrierung von

7 g $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ werden 0.5 g Platindioxyd verwendet, die H_2 -Aufnahme ist erst nach etwa 15 h beendet. Zur Darstellung von $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{OH}$ ist aber die alkalische Verseifung des Diphenylesters wegen der einfacheren Durchführung und der besseren Ausbeute (90 %) vorzuziehen.

Das Na-Salz des Hydrazido-monophenylesters kann entweder aus der freien Säure oder durch Verseifung des Diphenylesters mit der stöchiometrischen Menge 40%iger auf 50° erwärmter Natronlauge mit 80 % Ausbeute erhalten werden. Bei seiner Darstellung fällt es zunächst mit wechselndem Wassergehalt an. Das sehr leicht lösliche Monohydrat kann man durch Wiederauflösen in wenig Wasser und Ausfällen mit absolutem Äthanol gewinnen.

Auch Ephraim und Sackheim beschreiben ohne Angabe der Ausbeute ein Na-Salz, welches aber im Gegensatz zu dem von uns hergestellten kein Kristallwasser besitzt und in Alkohol sehr leicht löslich sein soll. Es wurde vergeblich versucht, auf gleichem Wege das K-Salz herzustellen.

Während man Hydrazido-diphenylphosphat schon bei $70 - 80^\circ$ innerhalb weniger Minuten durch 2 n NaOH in die Monophenylverbindung überführen kann, wird die zweite Phenylgruppe nur in der Siedehitze und bei höheren Laugenkonzentrationen schnell abgespalten. Der Fortgang der Hydrolyse zum Hydrazido-phosphat läßt sich durch die quantitative Bestimmung des entstandenen Phenols verfolgen. Die Abtrennung von Phenol durch Wasserdampfdestillation muß jedoch aus schwach alkalischem Medium vorgenommen werden (- dem neutralisierten Hydrolysat wird CaCO_3 zugesetzt -), da Hydrazido-monophenylphosphorsäure in der Hitze rasch durch H^+ zerlegt wird:



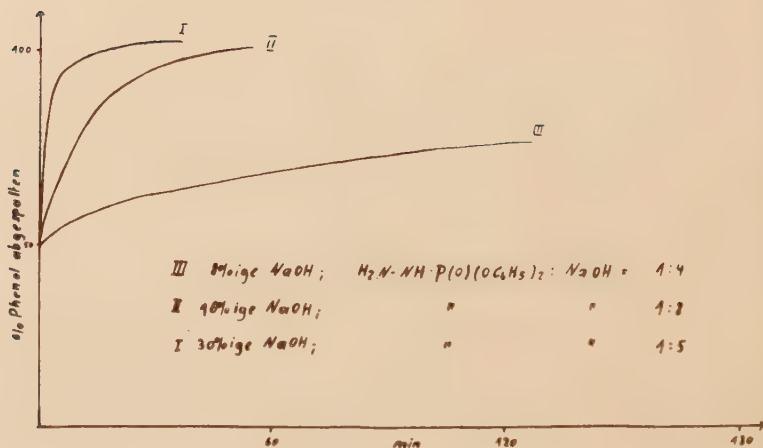
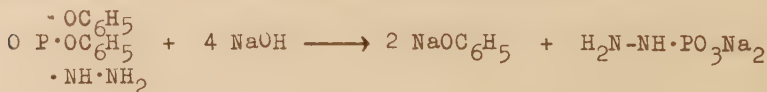


Abbildung (1) zeigt den Verlauf der Hydrolyse von $H_2N-NH \cdot P(O)(OC_6H_5)_2$ in der Siedehitze mit verschieden konzentrierter Lauge. Verwendet man zur Verseifung 8 %ige Natronlauge und wählt das Verhältnis Ester : NaOH = 1 : 4, so sind nach 4 h erst 90 % der theoretischen Phenolmenge abgespalten; 16%ige Lauge im Molverhältnis 1 : 8 und 30%ige Lauge im Molverhältnis 1 : 5 angewendet, bewirken bereits nach 1 h bzw. 5 min völlige Hydrolyse:



Aus dem Hydrolysat gelingt es, durch Zugabe von Methanol Dinatrium-hydrazido-phosphat mit wechselndem Wassergehalt (~ 4 mol) auszufällen. Dieses ist aber stets mit geringen Mengen Phosphat verunreinigt, da $H_2N-NH \cdot PO_3^{2-}$ durch Lauge langsam angegriffen wird. Günstigstenfalls

wurde das Verhältnis $N : P = 2 : 1.06$ statt $2 : 1$ gefunden (Tabelle 1).

<u>Versuch Nr.</u>	<u>% P</u>	<u>% N</u>	<u>N : P</u>
1	11.5	9.8	2 : 1.07
2	12.0	10.2	2 : 1.06
3	12.1	10.2	2 : 1.06
4	13.1	10.8	2 : 1.09

Tabelle 1

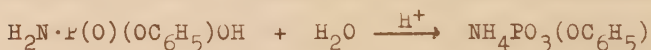
Durch Umkristallisieren aus verdünntem Athanol oder durch fraktionierte Fällung mit Methanol konnte keine Reinigung des Dinatrium-hydrazido-phosphats erreicht werden.

Ephraim und Sackheim kochen Hydrazido-diphenyl-phosphat 3 h mit 25%iger Lauge unter Rückfluß und wollen durch anschließende Ausfällung mit Alkohol $H_2N-NH \cdot PO_3Na_2$ erhalten haben. Sie beschreiben das Na-Salz als eine leicht lösliche Verbindung, die aber überraschenderweise "die Reduktionswirkungen des Hydrazins nur langsam und zum Teil nur beim Erhitzen zeigt". Das saure Na-Salz $H_2N-NH \cdot PO_3HNa$, welches wegen seiner Schwerlöslichkeit besonders charakteristisch für die Hydrazido-phosphorsäure sein soll, und besonders das K-Salz sollen sogar gegen "alkalische Cu- und Ag-Lösung kaum Reduktionswirkung zeigen, dagegen treten beim Kochen Fällungen ein, die aber nicht durch Reduktion verursacht sind".

Wir fanden jedoch, daß Hydrazido-dinatriumphosphat ammoniakalische Ag-Salz-Lösung und Fehlingsche Lösung in der Kälte prompt reduziert. Auch konnten wir daraus kein saures Na- und K-Salz erhalten. Erhitzt man Diphenyl-hydrazido-phosphat wie Ephraim 3 h mit 25%iger NaOH im Molverhältnis 1 : 5 und fällt wie zur Darstellung von

$\text{Na}_2\text{PO}_3\text{N}_2\text{H}_3$ mit Methanol, so besteht der Niederschlag zum großen Teil aus Dinatrium-phosphat. Mit Ag^+ erhält man gelbes Ag_3PO_4 , der N-Gehalt beträgt etwa 4 %.

Amidophosphate wurden zuerst von Stokes (21.22.23) durch Verseifung des Diphenylamidophosphates erhalten. Mit starken Basen kam er zum Dinatriumsalz $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{PO}_3\text{Na}_2$, wogegen mit NH_3 das $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{ONH}_4$ entstand. Von den freien Säuren konnte er nur die Amidophosphorsäure, wenn auch unrein, durch Umsetzung des Pb-Salzes mit H_2S und Ausfällen mit Äthanol gewinnen. Die Monophenyl-amidophosphorsäure ist in Alkohol dagegen leicht löslich; beim Versuch, sie durch Eindampfen ihrer stark saueren wäßrigen Lösung zu erhalten, trat stets Hydrolyse ein:



Auch $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ läßt sich mit starken Basen analog der Hydrazidverbindung stufenweise hydrolysieren. Durch Umsetzung des Diphenylesters mit 40%iger NaOH bzw. 70%iger KOH bei 50° konnte das bislang noch nicht beschriebene $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{ONa}$, H_2O mit 51 % und $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{OK}$ mit 75 % Ausbeute dargestellt werden.

Das K-Salz löst sich leicht in Äthanol auf, durch Zugabe der stöchiometrischen Menge etwa 4 n Perchlorsäure läßt sich daraus die freie Amido-phenylphosphorsäure in alkoholischer Lösung gewinnen. Destilliert man das Lösungsmittel unverzüglich bei 0° im Vakuum ab, hinterbleibt die reine kristalline $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{OH}$. Die Ausbeute beträgt etwa 80 %.

Zur Gewinnung von reiner Mono-amidophosphorsäure stehen drei Verfahren zur Verfügung (24,25). Klement und Mitarbeiter setzten entweder das K-Salz der Säure mit HClO_4 um oder schickten dieses durch eine mit H^+ beladene Austauschersäule. Aus der wäßrigen Lösung der Amidophosphorsäure wurde diese durch ein Aceton-Äthanol Gemisch in 60 % Ausbeute ausgefällt. Wie schon beschrieben, stellten Becke-Goehring und Sambeth Mono-amidophosphorsäure durch hydrierende Spaltung des Diphenylesters in 50 % Ausbeute dar.

Es liegt nahe, die Eigenschaften der Amidophenyl- sowie der Amidphosphorsäure mit denen der entsprechenden Hydrazidoverbindungen zu vergleichen.

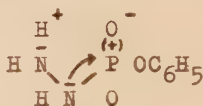
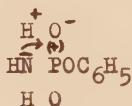
Gegen Lauge zeigen die Amido- und Hydrazido-diphenylphosphate gleiches Verhalten; während die Abspaltung einer Phenylgruppe bereits mit verdünnter Lauge bei mäßiger Temperatur erfolgt, wird die zweite Phenylgruppe erst mit starken Laugen in der Siedehitze herausgenommen. Die P-N-Bindung erweist sich demnach gegen OH^- sehr beständig.

Wäßrige Lösungen von Amido- und Hydrazido-phenylphosphorsäuren unterscheiden sich deutlich im p_H -Wert. Eine etwa 0.05 n Lösung von $\text{H}_2\text{N-NH}\cdot\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{OH}$ besitzt den p_H -Wert 4, eine gleich konzentrierte Lösung der Amidoverbindung weist dagegen den p_H -Wert 2 auf. Die Amido-phenylphosphorsäure löst sich leicht in Wasser und Alkohol im Gegensatz zur Hydrazidoverbindung. Die Alkalisalze beider Säuren sind leicht hydrolytisch gespalten.

Eine ähnliche Abnahme der Säurestärke beim Übergang von der $\text{H}_2\text{N-}$ zur $\text{H}_2\text{N-NH-}$ Gruppe wird auch bei der

Amidoschwefelsäure bzw. $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ (15) *beobachtet, verbunden* mit einer Löslichkeitsverminderung.

Offenbar bietet die $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{NH}$ -Gruppe günstigere Bedingungen zur Ausbildung einer Betainstruktur.



$\text{H}_2\text{N}\cdot\text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{OH}$ gibt mit verschiedenen Schwermetallionen teilweise kristalline Niederschläge, so mit Ag^+ , HgAc_2 , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Fe^{3+} , nur das Silber- und Bleisalz wurden bislang durch Stokes näher untersucht. Die Hydrazido-phenylphosphorsäure liefert kein schwer lösliches Silbersalz, dagegen werden mit Fe^{3+} und Cu^{2+} leicht zersetzliche Fällungen erhalten. Das Ca-Salz der beiden Säuren ist zum Unterschied zur Phenylphosphorsäure leicht löslich.

Amido-phosphate, durch Verseifung aus der Diphenylverbindung hergestellt, lassen sich leicht rein durch Ansäuern des Hydrolysats mit HAc als ziemlich schwer lösliches saures Na- oder K-Salz isolieren.

Es existiert jedoch kein schwer lösliches saures Na- oder K-Salz der Hydrazido-phosphorsäure. Besonders empfindlich erweist sie sich gegenüber Säuren. Beim Ansäuern von $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{PO}_3\text{Na}_2$ mit 2 n HAc erhält man bereits nach einigen Minuten mit Ag^+ eine gelbe Ag_3PO_4 -Ausfällung, ebenso sofort nach dem Behandeln des Dinatriumsalzes mit H^+ gesättigtem Permutit RS. In der Kälte wird $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{PO}_3\text{H}_2$ erst nach längerem Stehen hydrolytisch gespalten, beim Kochen der Lösung mit verdünnter Säure wird jedoch schnell $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ gebildet. Beim ^{Erfolgen} Kochen mit Lauge findet die Abspaltung von NH_3 nur langsam statt. Um eine N-Be-

stimmung auszuführen, ist es deshalb notwendig, erst durch Kochen mit verdünnter Säure die Hydrolyse und dann die NH_3 -Destillation unter Zusatz von Lauge vorzunehmen.

Schon W. Strecker und H. Häuser (26) sowie W. Autenrieth und E. Bölli (27) setzten $\text{Cl}_2 \text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_5)$ mit Hydrazinhydrat um; bei der sehr heftig verlaufenden Reaktion tritt zumindest teilweise Hydrolyse zur Monophenylphosphorsäure ein:



Zur Vermeidung von solchen Nebenreaktionen sollte die Umsetzung mit abs. N_2H_4 und Acetonitril als Lösungsmittel unter Kühlung durchgeführt werden.

Nach F. Feher und G. Cremer (28) gelingt die Darstellung von abs. Hydrazin in einer von ihnen angegebenen Apparatur durch Umsetzung von $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ mit über Natriumdraht getrocknetem NH_3 bei $150 - 190^\circ$



in einer Ausbeute von maximal 30 % d. Th., die wir aber nie ganz erreichten.

Nach der auf Raschig (29) zurückgehenden Vorschrift zur Darstellung von wasserfreiem Hydrazin durch Entwässerung von N_2H_4 , H_2O mit NaOH erhielt Bock (30) nur 93.6 proz. N_2H_4 mit 84 % Ausbeute und Fehér nur 90 - 98 proz. N_2H_4 mit 85 - 90 % Ausbeute. Bei Verwendung von 60 proz. Hydrazinlösung kamen wir bis zu 98,6 proz. N_2H_4 , dabei betrug die Ausbeute 85 %.

<u>Versuch</u>	<u>%iges N_2H_4</u>	<u>Ausbeute</u>
1	96.8	95 % d. Th.
2	98.7	87 % d. Th.
3	98.5	88 % d. Th.

Eine weitere Entwässerung hochproz. Hydrazins gelingt durch Destillation über geschmolzenem NaOH , ferner CaO oder BaO . Fehér stellte bei Verwendung von CaO 98.3 - 99.2 proz. N_2H_4 her. Ausbeute sowie Menge des verwendeten CaO sind in der Arbeit nicht angegeben. Zur vollständigen Entwässerung kochten wir etwa 98 proz. Hydrazin über CaO 5 h unter kräftigem Rückfluß und destillierten anschließend bei 50 - 100 Torr. Das Gewichtsverhältnis von N_2H_4 zu CaO betrug 2 : 1. Die Titration mit KBrO_3 -Lösung ergab 99.7 proz. N_2H_4 in 86 proz. Ausbeute.

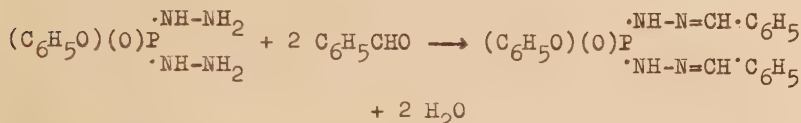
Mit diesem nur noch einige Zehntel % H_2O enthaltenden N_2H_4 versuchten wir zunächst zum Phosphorsäuremonophenylester-dihydrazid zu gelangen.

Die Umsetzung wurde unter Feuchtigkeitsausschluß, Rühren und kühlen auf -10 bis -15° durchgeführt. N_2H_4 und $\text{Cl}_2\text{P(O)}(\text{OC}_6\text{H}_5)$ waren in Acetonitril gelöst:



Das Reaktionsgemisch scheidet sich zunächst als schmierige Paste ab, setzt man unter Rühren langsam

Äther zu, wird der Niederschlag filtrierbar. Dieser enthält entsprechend obiger Gleichung neben N_2H_5Cl das gesuchte Phosphorsäure-mono-phenylester-dihydrazid. Die Isolierung ist recht schwierig, weil die Löslichkeitsunterschiede in Solventien wie H_2O , ROH zwischen dem Hydrazinium-mono-chlorid und dem Dihydrazid nur gering sind. Es wurde deshalb das Dihydrazid als Di-phenylhydrazon isoliert,

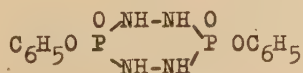


welches im Gegensatz zum Benzalazin in Äther unlöslich ist.

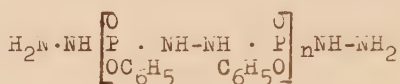
W. Strecker und H. Häuser (26) wollen bereits $(C_6H_5O)(O)P(N_2H_3)_2$ in Händen gehabt haben, doch fehlt die Angabe des Schmelzpunktes sowie eine vollständige Analyse der Verbindung.

Vor kurzem wurde uns die Dissertation von Jörg Sambeth (1958) (31) zugänglich, in welcher die Trennung des $N_2H_5Cl/OP(NH \cdot NH_2)_2(OC_6H_5)$ (32) Gemisches durch wiederholte Extraktion mit flüss. NH_3 in 48 % Ausbeute beschrieben wird.

Bei der Umsetzung von $Cl_2P(O)(OC_6H_5)$ mit N_2H_4 im Molverhältnis 1 : 4 wurde außerdem in geringen Mengen eine in Äther/Acetonitril lösliche Substanz erhalten, welche im Gegensatz zum $(N_2H_3)_2P(O)(C_6H_5)$ in H_2O unlöslich ist. Das Analysenergebnis sowie die Unlöslichkeit in H_2O deuten darauf hin, daß es sich um eine ringförmige Verbindung handeln kann, bei welcher keine hydrophile Gruppe mehr vorhanden ist:



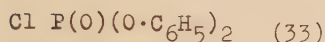
Gleiche Analysenergebnisse würden eine genügend lange Kette folgender Struktur liefern:



Durch entsprechende Wahl des Molverhältnisses von $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_5)$ zu N_2H_4 müßte sich obige ringförmige Verbindung als Hauptprodukt erhalten lassen.

W. Autenrieth und E. Bölli (27) beschreiben eine Verbindung gleicher Zusammensetzung, die in kaltem Wasser und Alkohol nur wenig löslich ist, sich aber daraus umkristallisieren läßt. Der Smp. beträgt 132° , während die von uns gefundene Substanz bei $168 - 169^\circ$ schmilzt.

Ausgangsprodukte



Man vereinigt in der Kälte 153 g (1 mol) frisch destilliertes POCl_3 mit 188 g (2 mol) wasserfreiem Phenol und erhitzt unter Rückfluß bei einer Ölbadtemperatur von 140° . Innerhalb von 6 - 8 h wird die Temperatur auf 240° gesteigert. Die Reaktion ist beendet, wenn kein HCl mehr entweicht. Das Reaktionsgemisch enthält neben dem gewünschten Diphenylester noch Mono- und Tri-Phenylester, die Trennung gelingt durch fraktionierte Destillation im Hochvakuum.

Die Ausbeute an $\text{Cl P(O)(O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (Kp. $0,1$ $144-147^\circ$) beträgt 66 - 70 % d. Th. (178 - 188 g), die an $\text{Cl}_2\text{P(O)(O C}_6\text{H}_5)$ (Kp. $0,2$ 72°) bezogen auf POCl_3 10 - 12 % (20 - 25 g), der Destillationsrückstand besteht im wesentlichen aus Triphenylphosphat.

Wählt man bei der Umsetzung von POCl_3 mit Phenol das Molverhältnis 1.25 : 2,80 stieg bei einem Ansatz der Anteil an $\text{Cl}_2\text{P(O)(O C}_6\text{H}_5)$ auf 34 % bezogen auf POCl_3 an, während die Ausbeute an $\text{Cl P(O)(O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$ auf 50 % sank.

Bei Zusatz von AlCl_3 (1 g für einen 1molaren Ansatz) findet schon bei Raumtemperatur lebhaftere HCl Abspaltung statt, die Umsetzung kann bei 100° innerhalb von 2 h durchgeführt werden. Die Ausbeute beträgt 59 % d. Th. Der feste Destillationsrückstand besteht nicht aus Triphenylphosphat.

146.5, 174.9 mg Sbst.: 13.7, 16.5 ml 0.1 n Ag

$\text{Cl}_2\text{P(O)(O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)$
211.0

Ber.: Cl 33.6
Gef.: 33.3, 33.5

193.8, 258.7 mg Subst.: 7.25, 9.65 ml 0.1 n Ag^+

$\text{Cl P(O)(O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$

Ber.: Cl 13.2

268.6

Gef.: 13.3, 13.2

Zur Analyse wurden die Chlor-phosphorsäure-phenylester unter Feuchtigkeitsausschluß in einem Schliffgläschen abgewogen und mit 20 ml 2 n NaOH unter Rückfluß 20 min zum Sieden erhitzt. Danach wurde das Hydrolysat mit 40 ml 2 n HNO_3 versetzt und Cl nach Volhard titriert.

$\text{Cl}_2\text{P(O)(O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (34)

1 mol (94 g) Phenol werden mit 2.5 mol POCl_3 (383 g) und 20 g möglichst feinkörnigem KCl (erhalten durch Ausfällen einer KCl-Lsg. mit Aceton) am Rückfluß erhitzt, bis etwa nach 10 - 15 h die HCl Entwicklung aufgehört hat. Dann wird durch Destillation unter normalem Druck das überschüssige POCl_3 abgetrennt und anschließend im Hochvakuum bei 0.1 Torr der Dichlorphosphorsäurephenylester destilliert.

Ausbeute 176.8 g (84 % d. Th.)

$\text{H}_2\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{P(O)(O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$

Unter Eiskühlung und Rühren wird zur Mischung von 57 g 89%igem $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (1 mol N_2H_4) und 300 ml Methanol 134 g $\text{Cl}\cdot\text{P(O)(O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (0.5 mol) innerhalb von 30 min zugetropft. Neben $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ fällt ein Teil des gebildeten Hydrazido-phosphorsäure-diphenylesters aus. Durch Zugabe von 1.5 l H_2O wird der Ester vollständig abgeschieden. Die Ausbeute an getrocknetem Rohprodukt beträgt

126 g (95.5 % d. Th.).

$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}\cdot\text{P}(\text{O})(\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$ kann aus Äthanol umkristallisiert werden: Man löst 10 g des Esters in der Siedehitze in 20 ml Äthanol und läßt erst bei Raumtemperatur, dann unter Eiskühlung auskristallisieren. Die Ausbeute beträgt 9.5 g (95 % d. Th.). Smp. 115 - 116°, Nadeln.

$\text{NH}_2\cdot\text{P}(\text{O})(\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (24)

In 300 ml bei 0° mit getrocknetem NH_3 gesättigtem Äthanol werden unter Kühlen mit einer Eis-Kochsalzmischung und kräftigem Rühren 0.85 mol (228 g) $\text{P}(\text{O})(\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$ innerhalb von 90 min eingetropft. Es entsteht ein dicker Brei von NH_4Cl und $\text{NH}_2\cdot\text{P}(\text{O})(\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Bei Zugabe von 1.5 l H_2O geht NH_4Cl in Lösung, während der Ester vollständig ausgeschieden wird.

Das pulverige Rohprodukt, über H_2SO_4 im Vakuum-Exsikkator getrocknet, besitzt einen Smp. von 148°. Es kann aus 500 ml Äthanol umkristallisiert werden. Man erhält 178 g (85 % d. Th.) reinen Amido-phosphorsäurediphenylester in gut ausgebildeten Nadeln. Smp. 149°.

Darstellung von absolutem Hydrazin

Aus Hydrazinhydrat durch Entwässerung mit NaOH und CaO

Nach Raschig (29) wurden in einer Schliffapparat 100 g mindestens 90%iges Hydrazinhydrat sowie 100 g NaOH unter H-Atmosphäre innerhalb von 2 - 3 h im Ölbad auf 120° erwärmt, bis alles NaOH gelöst ist. Wenn die Destillation in Gang kommt, steigert man die Ölbadtemperatur langsam auf 150°. Ausbeute und Prozentgehalt des so erhaltenen Hydrazins sind aus nachfolgender Tabelle zu ersehen:

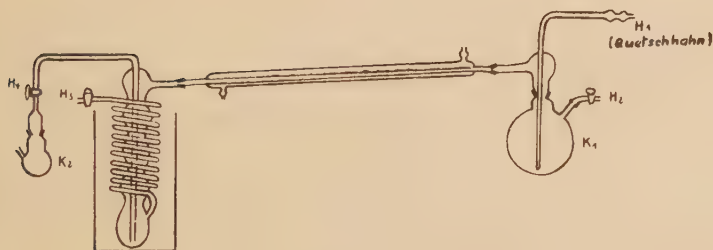
	<u>Gewicht in g</u>	<u>%iges Hydrazin</u>	<u>entspricht g N_2H_4</u>	<u>Ausbeute</u>
<u>Versuch I</u>				
Einwaage	100	60.1; 59.9	60.0	
Destillat	59	96.7; 96.9	57.1	95 % d.T
<u>Versuch II</u>				
Einwaage	100	63.4	63.4	
Destillat	55.6	98.8; 98.6	54.9	87 % d.T
<u>Versuch III</u>				
Einwaage	100	63.4	63.4	
Destillat	56.5	98.5; 98.5	55.6	88 % d.T

Eine weitere Entwässerung obiger Raschig-Lösung gelingt mit CaO. Die Ansätze werden in einer sauerstofffreien trockenen H-Atmosphäre 5 h unter kräftigem Rückfluß gekocht und anschließend bei 50 - 100 Torr destilliert. Das Gewichtsverhältnis von N_2H_4 zu CaO betrug 2 : 1.

	Gewicht in g	%iges Hydrazin	entspricht g N_2H_4	Ausbeute
Einwaage	55.6	98.7	55.0	
Destillat	47.3	99.8; 99.7	47.2	86 % d.Th.

Aus $\text{N}_2\text{H}_4\text{HCl}$ durch Umsetzung mit NH_3

Nach F. Fehér (28) gelingt die Darstellung von absolutem N_2H_4 ausgehend von $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ durch Umsetzung mit sorgfältig getrocknetem NH_3 in abgebildeter Apparatur folgenderweise:



Maßstab 1:8,5

Der 500 ml Zweihalskolben wird mit 137 g (2 mol) Hydrazinium-monochlorid gefüllt und die bei H_1 , H_3 und H_4 verschlossene Apparatur über H_2 mit einer H_2O -Strahlpumpe evakuiert. Anschließend steigert man im Verlauf

von 1 h die Temperatur im Ölbad bis 190° . Die Trocknung ist beendet, wenn die glasklare Schmelze nur von vereinzelten Gasblasen durchsetzt und die Apparatur frei von Kondenswasserspuren ist. Nach Abkühlen der Schmelze auf etwa 150° wird die Wasserstrahlpumpe durch Schließen des Hahnes H_1 abgeschaltet und das Vakuum aufgehoben, indem man langsam durch H_2 trockenes NH_3 einleitet. Zur Trocknung wurde NH_3 aus der Stahlflasche zunächst durch ein 60 cm langes, mit frisch geschmolzenem Ätzkali gefülltes Rohr und anschließend durch zwei weitere gleich lange Röhren, in denen sich möglichst blanker Na-Draht befand, geschickt.

Die Kühlfalle wurde jetzt zur Kondensation des entweichenden Hydrazins auf -10 bis -30° abgekühlt, H_3 nach Vorschaltung eines mit geschmolzenem Ätzkali gefüllten Trockenrohres geöffnet und ein kräftiger NH_3 -Strom durch die Schmelze geleitet.

Wenn die Schmelze infolge fortschreitender Umsetzung dickflüssig wird, steigert man die Temperatur allmählich bis 190° , schließlich erstarrte der Kolbeninhalt und machte weiteres Einleiten unmöglich. Sodann wird die Kühlfalle entfernt und evtl. auskristallisiertes N_2H_4 aufgetaut. Quetschhahn H_1 und H_3 werden geschlossen, während H_4 , nach Aufsetzen eines Trockenrohres auf den seitlichen Stutzen des Kölbchens K_2 , geöffnet wird. Dann erzeugt man durch Einleiten von NH_3 bei H_2 leichten Überdruck, wodurch N_2H_4 in das Kölbchen K_2 gedrückt wird.

Zur restlosen Beseitigung des gelösten NH_3 wird N_2H_4 unter Rückfluß in gereinigtem Wasserstoff- oder Stickstoff-Strom ~ 4 h auf 110° erwärmt.

Ausbeute: 16.3 g 99.5%iges N_2H_4 (25.4 % d. Th.)

Analysenmethoden

Bromatometrische Titration von absolutem Hydrazin

Hochprozentiges Hydrazin nimmt leicht CO_2 und H_2O aus der Luft auf, was bei exakten Bestimmungen zu beachten ist.

Zur Entnahme des Hydrazins aus dem Schliffkölbchen dient ein leicht ausgezogenes, sorgfältig getrocknetes Kapillarröhrchen, welches in einer verschiebbaren Schliffhülse steckt. Beim Aufsetzen auf das Kölbchen steigt durch den erzeugten leichten Überdruck N_2H_4 in das Kapillarröhrchen hoch. Unter einem möglichst durchsichtigen Kunststofftrichter, der von P_2O_5 -trockenem Stickstoff durchspült wird, befindet sich ein Mikroschliffgläschen, an welchem Glashäkchen angebracht sind, so daß es mittels zweier Glasstäbe unter H_2O geöffnet werden kann. Durch eine seitlich am Trichter angebrachte Öffnung werden nach Abtropfen von etwa 0.1 ml N_2H_4 50 - 100 mg derselben in das leer gewogene Wägegläschen gebracht und dann erneut gewogen. Der Deckel des Wägegläschens wird mittels einer Pinzette noch unter Stickstoff aufgesetzt.

Zur Analyse (17) wird das Gläschen in einen Titrierkolben gebracht, in welchem sich 80 ml HCl (1 : 1) befinden, und unter der Flüssigkeitsoberfläche geöffnet. Die Titration des Hydrazins wird nach Zusatz einer Spatelspitze KBr in der Kälte mit 0.5 n BrO_3^- -Lösung durchgeführt. Der Endpunkt wird mit Indigo bestimmt.

Es wurden nach dieser Vorschrift gut übereinstimmende Werte erzielt.

	Probe mg	Verbrauch an 0.5 n KBrO_3 ml	% N_2H_4
I	88.7; 94.7; 68.7	21.85; 23.25; 16.9	98.7; 98.4; 98.6
II	77.9; 66.5; 80.0	19.4; 16.55; 19.9	99.8; 99.7; 99.7

Phosphorbestimmung in Phosphorsäurephenylester

Aufschluß von Phenylphosphaten

Etwa 50 mg Phosphorsäure-triphenylester werden in einem 250 ml Philipsbecher mit 2 ml konz. H_2SO_4 und einer halben Spatelspitze Persulfat versetzt. Daraufhin erhitzt man etwa 5 min, bis der Aufschluß eine tief dunkle Farbe angenommen hat. Man läßt nun abkühlen, gibt in Anteilen vorsichtig 5 ml rauchende Salpetersäure hinzu und bringt die Flüssigkeit erneut zum Sieden, bis nach etwa 5 - 10 min/die Lösung nahezu farblos geworden ist. Darauf wird mit 50 ml H_2O verdünnt und weitere 10 min gekocht.

Die Phosphorsäure wird in der üblichen Weise als Magnesiumpyrophosphat oder zeitsparender volumetrisch mit der Ammonium-molybdat-Methode bestimmt.

Alkalimetrische Bestimmung von Phosphaten als Ammonium-phosphato-molybdat (35)

Bereitung der Molybdatlösung: In 80 ml heißem H_2O werden 30 g gepulvertes Ammoniummolybdat gelöst, mit 80 g NH_4NO_3 in 80 ml H_2O versetzt und das Gemisch in dünnem Strahl unter ständigem Schwenken in 200 ml halbkonz. HNO_3 eingegossen. Man ergänzt mit H_2O auf 400 ml, läßt wenigstens über Nacht stehen und filtriert dann durch eine G3-Fritte. Nur die klare, farblose Lösung, aus der sich noch keine Spur eines Bodenkörpers abgeschieden hat, wird zu den Analysen verwendet.

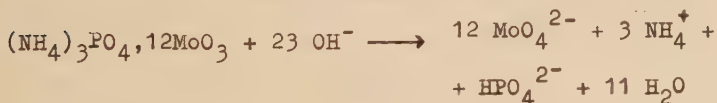
Durchführung der Ammonium-molybdatophosphat-Fällung:

Die stark saure Aufschlußlösung wird gegen Phenolphthalein mit konz. Ammoniaklösung neutralisiert, wiederum mit 10 ml 2 n HNO_3 angesäuert und im Wasserbad auf

35° erwärmt. Man gibt nunmehr 50 ml der obigen Reagenz-
lösung in einem Guß zu und läßt zur Vervollständigung der
Fällung 15 min bei 35° und dann mindestens 1 h bei Raum-
temperatur stehen.

Alkalimetrische Bestimmung des Niederschlages:
Die überstehende Flüssigkeit wird durch einen A₁-Tiegel
abgesaugt. Niederschlag und Philipsbecher werden mit einer
auf 10 - 15° gekühlten, 1%igen Kaliumnitratlösung säure-
frei gewaschen (es werden etwa 60 ml benötigt). 5 ml des
Waschwassers sollen dann von weniger als 3 Tropfen 0.1 n
NaOH durch Phenolphthalein gerötet werden. Der Tiegel
wird in den Philipsbecher zurückgebracht und der Nieder-
schlag in 0.2 n NaOH aufgelöst. Es wird sofort gegen
Phenolphthalein mit 0.2 n HCl auf farblos zurücktitriert.

1 ml 0.2 n NaOH zeigen 0.2694 mg Phosphor an.



Phosphorsäure-Probebestimmung

Einwaage P mg	Verbrauch 0.2 n NaOH	gefunden P mg	T °C
6.52	24.0	6.47	40
3.26	12.0	3.23	40
3.26	11.95	3.22	40
3.26	12.2	3.29	30
6.52	24.35	6.56	30
1.63	6.0	1.62	30
3.26	11.5	3.1	18
6.52	23.4	6.3	18
1.63	5.7	1.54	18

Aufschluß von Phenylphosphat (Testbestimmungen)

Einwaage Substanz mg	Verbrauch 0.2 n NaOH	gefunden P %	P theor. %
$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{P}(\text{O})(\text{O} \text{C}_6\text{H}_5)\text{ONa}$ 50.8	29.75	15.77	15.9
" 40.5	24.1	16.0	15.9
" 55.6	33.5	16.2	15.9

Titration von Phenol nach Koppeschaar (36)

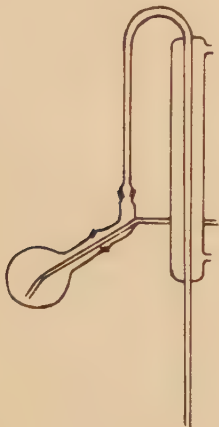
15 -40 mg Phenol in etwa 20 ml Lösung werden in eine 500 ml Stöpselflasche, in der sich 50 ml Bromierungsgemisch (37 g KBr und 2.7836 g KBrO_3 pro Liter enthaltend) befinden, pipettiert. Man verdünnt mit 50 ml H_2O , fügt 5 ml konz. HCl hinzu und schüttelt verschlossen eine Minute. Die Probe wird 15 min unter Lichtausschluß stehengelassen und nach Zugabe von 1 g KJ mit 0.1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung zurücktitriert.

Pro mol Phenol werden 3 mol Br_2 verbraucht, demnach entspricht 1 ml 0.1 n KBrO_3 -Lösung 1.5683 mg Phenol.

Phenolbestimmung in Anwesenheit von

$\text{N}_2\text{H}_4, \text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{P}(\text{O})(\text{ONa})\text{NH}\cdot\text{NH}_2, \text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{P}(\text{O})(\text{ONa})_2$ und N_2H_4

Bei der alkalischen Hydrolyse von $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{P}(\text{O})(\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$ liegen im Hydrolysat neben Phenol Hydrazin, Mono-Phenylphosphat und Hydrazido-mono-phenylphosphat vor. Die quantitative Bestimmung von Phenol gelingt mit genügender Genauigkeit durch dessen Abtrennung mittels Wasserdampfdestillation (s. Zeichnung) und anschließender Bromat-Titration nach Koppeschaar.



Maßstab 1:13

Die zunächst stark alkalische Hydrolysenlösung wird neutralisiert mit HCl und dann mit etwa 1 g CaCO_3 versetzt. Die Wasserdampfdestillation wurde bei allen Versuchen so geleitet, daß innerhalb von 30 min 250 ml H_2O in der Vorlage kondensiert waren. Im Destillierkolben befinden sich durchschnittlich 50 ml Flüssigkeit.

Wie nachstehende Tabelle (1) zeigt, können unter den angegebenen Bedingungen bis zu 300 mg Phenol quantitativ überdestilliert werden.

Tabelle 1

Einwaage Phenol mg	Phenol im Dest. gef. mg	Fehler %
148.3	150.0	+ 1.2
197.0	197.1	+ 0.1
296.6	296.0	- 0.2
444.9	349.5	- 21.4

$P(O)(O \cdot C_6H_5)(ONa)_2$, $NH_2 \cdot NH \cdot P(O)(O \cdot C_6H_5)$ ONa spalten ohne Zusatz von $CaCO_3$ unter den Bedingungen der Wasserdampfdestillation Phenol ab.

Tabelle 2

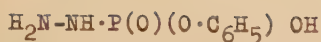
	Zusatz	Phenol im Dest. gef. mg	Phenol abgespalten %
$(NaO)_2P(O)(OC_6H_5)_2 \cdot 2 H_2O$	1 g $CaCO_3$	0.6	0.6
"	ohne	2.9	3.1
"	20 ml 0.1 n H_2SO_4	34.2	36.3
$NH_2 \cdot NH \cdot P(O)(O \cdot C_6H_5)OH$	1 g $CaCO_3$	1.4	1.5
"	ohne	22.9	24.3
"	20 ml 0.1 n H_2SO_4	31.6	33.6

Tabelle 2: Es werden jeweils 1 mmol der Sbst. ohne und ~~unter~~ ^{nicht} Zusatz von 20 ml 0.1 n H_2SO_4 bzw. 1 g $CaCO_3$ der Wasserdampfdestillation unterzogen.

Bei der Wasserdampfdestillation unter Zusatz von $CaCO_3$ werden geringe Mengen von N_2H_4 übergetrieben und täuschen bei der Titration nach Koppeschaar Phenol vor (Tabelle 3).

Einwaage $(N_2H_5)SO_4^H$ mg	$(N_2H_5)SO_4^H$ im Dest. gef. mg	$(N_2H_5)SO_4^H$ im Dest. gef. %	übergehendes N_2H_4 täuscht mg Phenol vor
130.1	7.7	5.9	3.7
155.6	10.2	6.5	4.9

Tabelle 3



5.3 g (20 mmol) fein gepulvertes $\text{H}_2\text{N-NH}\cdot\text{P}(\text{O})(\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$ werden mit 1.6 g NaOH (40 mmol), gelöst in 18.4 ml H_2O (8%ige Lauge) in ein Reagenzglas gebracht und etwa 5 min unter heftigem Rühren bis zur Auflösung des Diphenylesters auf 80° erwärmt. Danach wird sofort abgekühlt und bis zur schwach sauren Reaktion (ph 3) tropfenweise mit 2 n Essigsäure oder 2 n Salzsäure versetzt. Beim Neutralpunkt beginnt die Ausfällung der freien $\text{H}_2\text{N-NH}\cdot\text{P}(\text{O})(\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5) \text{ OH}$ in gut filterbarer Form. Der Niederschlag wird alsbald abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser und danach mit Alkohol und Äther gewaschen.

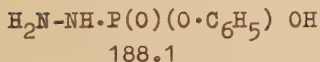
Ausbeute 3.1 - 3.5 g (82 - 93 % d. Th.) Fp. 195°

436.4, 346.6, 321.8 mg Sbst.: 56.7 (p 729.4, t 15°)

45.3 (p 729.0, t 15.5°), 44.6 (p 712.0, t 21°) ml N_2

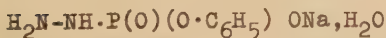
66.7, 48.7, 59.6 mg Sbst.: 41.1, 29.9, 36.9 ml 0.2 n NaOH

4.518 mg Sbst.: 6.328 mg CO_2



Ber.: C 38.3 N 14.9 P 16.5

Gef.: 38.2 14.8, 14.9, 15.1 16.6, 16.5, 16.7



Zu seiner Darstellung werden 13.3 g (0.05 mol) fein zerriebenes Hydrazido-diphenylphosphat in 10 g 40%ige auf 50° erwärmte Natronlauge (0.1 mol NaOH enthaltend) auf

einmal eingetragen. Unter kurzem Aufsieden erfolgt sofortige Verseifung des Esters. Es wird sogleich auf Raumtemperatur abgekühlt und der entstehende Kristallbrei mit 150 ml abs. Äthanol versetzt. Das Na-Salz, so hergestellt, fällt im allgemeinen mit wechselndem H_2O -Gehalt an.

Ausbeute 9.3 g (79 % d. Th.) bezogen auf den N-Gehalt.

294.4, 266.3, 325.8 mg Sbst.:

31.4 (p 716.0, t 22.5°)

28.6 (p 720.0, t 20°)

35.2 (p 717.0, t 22°) ml N_2

305.6, 257.5 mg Sbst.: 144.4, 127.2 mg $Mg_2P_2O_7$

Gef.: N 11.6, 11.9, 11.8

P 13.2, 13.2

N : P = 2 : 1.02

Das Monohydrat erhält man durch Auflösen obigen Salzes in wenig Wasser und Ausfällen mit Äthanol : 5 g werden in 8 ml H_2O gelöst. Bei langsamer Zugabe von 20 ml absolutem Äthanol kristallisiert das Monohydrat in schönen Nadeln aus. Es wird 1 h mit einer Eis-Kochsalzmischung gekühlt. Um die Kristallisation zu vervollständigen, werden weitere 50 ml Äthanol zugesetzt.

Ausbeute 4.1 g (82 % d. Th.)

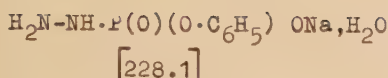
303.0, 286.8 mg Sbst.:

33.8 (p 713.0, t 22°)

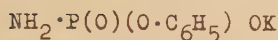
31.4 (p 715.0, t 21°) ml N_2

300.8, 245.9 mg Sbst.: 146.4, 119.5 mg $Mg_2P_2O_7$

235.8, 172.3 mg Sbst.: 22.5, 16.9 mg Trockenverlust
bei 56° und 10⁻² Torr



Ber.: P 13.6	N 12.3	H ₂ O 7.9
Gef.: 13.6, 13.5	12.1, 12.0	9.5, 9.8



Zur Auflösung von 22.5 g KOH (0.4 mol) in 10 ml H₂O (69%ige Lauge) werden bei 70° 49.8 g (0.2 mol) fein gepulverter Amido-phosphorsäure-diphenylester gegeben. Bei kräftigem Schütteln tritt plötzlich unter kurzem Aufsieden die Verseifung ein. Es wird sofort abgekühlt, mit 100 ml Äthanol und schließlich langsam mit 400 ml Ather versetzt. Das K-Salz kristallisiert in Nadeln aus. Der Ansatz wird 1 h in einer Eis-Kochsalzmischung gekühlt.

Ausbeute 30.6 - 32.2 g (73 - 76 % d. Th.)

279.2, 328.6 mg Sbst.: 13.05, 15.4 ml 0.1 n HCl

255.2, 323.0 mg Sbst.: 135.2, 170.8 mg Mg₂P₂O₇

$\text{NH}_2\cdot\text{P}(\text{O})(\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5) \text{ OK}$	Ber.: P 14.7	N 6.6
211.2	Gef.: 14.8, 14.7	6.6, 6.6



24.9 g (0.1 mol) des fein zerriebenen Amido-diphenylesters werden unter Rühren in 23 g 35%ige auf 80° erwärmte Lauge (0.2 mol NaOH enthaltend) eingetragen. Nach dem Abkühlen wird die erstarrte Masse in 50 ml Äthanol gelöst. Bei weiterer Zugabe von 200 ml abs. Äthanol kristallisiert das Na-Salz in Nadeln aus.

Ausbeute 10 g (51 % d. Th.)

250.7, 259.2 mg Sbst.:	143.4, 147.9 mg $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$
294.8, 272.9 mg Sbst.:	14.95, 13.75 ml 0.1 n H_2SO_4
$\text{NH}_2 \cdot \text{P}(\text{O})(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \text{ONa}$	Ber.: P 15.9 N 7.2
195.1	Gef.: 15.9, 15.9 7.1, 7.1

$\text{NH}_2 \cdot \text{P}(\text{O})(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \text{OH}$

10.6 g (50 mmol) $\text{NH}_2 \cdot \text{P}(\text{O})(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \text{OK}$ werden in 70 ml absolutem Methanol gelöst und danach Kalium mit der äquivalenten Menge HClO_4 gefällt (im Versuch wurden z.B. 13 ml einer 3.85 n Perchlorsäure verwendet). Das Kaliumperchlorat wird sofort auf einer Fritte abgesaugt und mit 30 ml Methanol gewaschen. Die vereinigten Filtrate (etwa 100 ml) werden ohne Verzug im Vakuum bei 0° und 0.5 Torr innerhalb von 20 min fast bis zur Trockne eingeengt. Als Rückstand hinterbleibt die kristalline $\text{NH}_2 \cdot \text{P}(\text{O})(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \text{OH}$, die in Äther aufgeschlemmt und abfiltriert wird.

Ausbeute 6.4 g (74 % d. Th.)

220.0, 212.4 mg Sbst.:	12.6, 12.0 ml 0.1 n HCl
272.5, 250.6 mg Sbst.:	172.9, 158.9 mg $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$
$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{P}(\text{O})(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \text{OH}$	Ber.: N 8.1 P 17.9
173.1	Gef.: 8.0, 7.9 17.7, 17.7

Verlauf der alkalischen Verseifung von

$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{P}(\text{O})(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$

$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{P}(\text{O})(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ wurde mit verschiedenen konzentrierter Lauge und im wechselnden Molverhältnis der alkalischen Hydrolyse unterworfen.

Die Versuche wurden in einem Dreihalskolben, ausgerüstet mit Rührer, Thermometer und Rückflußkühler, durchgeführt. Nachdem die Lauge zum Sieden gebracht worden war, wurde der Ester unter Rühren auf einmal zugegeben. Im Verlaufe der Verseifung wurden zu verschiedenen Zeiten dem Ansatz Proben entnommen und abgespaltenes Phenol durch Wasserdampfdestillation und nachfolgender Bromattitration nach Koppeschaar bestimmt (Seite 46).

		% Phenol abgespalten nach min							
		5	10	15	30	60	120	240	360
I	8%ige NaOH								
$\text{H}_2\text{N-NH}\cdot\text{P}(\text{O})(\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot\text{NaOH}$		55	60		62	67	76	83	
1 : 4									
II	16%ige NaOH								
$\text{H}_2\text{N-NH}\cdot\text{P}(\text{O})(\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot\text{NaOH}$		68		84	96	101	102		
1 : 8									
III	30%ige NaOH								
$\text{H}_2\text{N-NH}\cdot\text{P}(\text{O})(\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot\text{NaOH}$		95		100	104				
1 : 5									

Versuche zur Darstellung von $\text{H}_2\text{N-NH}\cdot\text{PO}_3\text{Na}_2$

Die Verseifung von $\text{H}_2\text{N-NH}\cdot\text{P}(\text{O})(\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$ wird in einem mit Rührer und Thermometer ausgestatteten 200 ml Dreihalskolben durchgeführt. Es werden 13.2 g Diphenylester (50 mmol) unter Rühren in 33 g zum Sieden erhitzte 30%ige Natronlauge (das Molverhältnis von NaOH zum Ester betrug 1 : 5) eingetragen und 5 min bei 117° verseift. Danach wird sofort auf Raumtemperatur abgekühlt und schließlich $\text{H}_2\text{N-NH}\cdot\text{PO}_3\text{Na}_2$ mit 100 ml Methanol ausgefällt. Der Niederschlag wird abgesaugt, gründlich mit phenolfreiem Äthanol (200 ml) ausgewaschen und auf einem Tonteller im Exsikkator über NaOH getrocknet. Ausbeute 11.2 g (77 % d. Th. berechnet auf einen N-Gehalt von 9.64 %).

Dinatrium-Hydrazidophosphat fällt mit wechselndem H_2O -Gehalt aus und ist stets mit geringen Mengen Phosphat verunreinigt, da $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{PO}_3^{2-}$ durch Lauge langsam angegriffen wird. Günstigstenfalls wurde das Verhältnis $\text{N}:\text{P} = 2 : 1.06$ statt $2 : 1$ gefunden.

- 1) 50.7, 49.2 mg Sbst.: 21.5, 21.21 ml 0.2 n NaOH,-
92.3, 104.2 mg Sbst.: 12.95, 14.55 ml 0.1 ml BrO_3^- .-
- 2) 213.9, 184.4 mg Sbst.: 90.8, 80.2 mg MgP_2O_7 .-
67.5, 97.9 mg Sbst.: 9.8, 14.55 ml 0.1 n BrO_3^- .-
- 3) 360.7, 225.3 mg Sbst.: 157.0, 96.9 mg $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.-
159.3, 118.8 mg Sbst.: 23.0, 17.2 ml 0.1 n BrO_3^- .-
- 4) 54.8, 52.2 mg Sbst.: 26.5, 25.3 ml 0.2 n NaOH,-
122.0, 122.5 mg Sbst.: 18.6, 18.9 ml 0.1 n BrO_3^- .-

Versuch Nr.	% P	% N	N : P
1	11.4, 11.6	9.8, 9.8	2 : 1.07
2	11.8, 12.1	10.2, 10.2	2 : 1.06
3	12.1, 12.0	10.1, 10.2	2 : 1.06
4	13.0, 13.1	10.7, 10.8	2 : 1.09

Fraktionierte Fällung von $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{PO}_3\text{Na}_2$ mit Methanol

2 g $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{PO}_3\text{Na}_2$ (aus Versuch 2) wurden in 5 ml H_2O gelöst und bis zur ersten Trübung mit Methanol versetzt. Nach 2-stündigem Kühlen kristallisierte 440 mg Sbst. aus. Durch weitere Methanolzugabe wurde Fraktion 2 (400 mg) und 3 (200 mg) erhalten.

1. Fraktion:

- 36,6, 43.8 mg Sbst.: 15.15, 17.4 ml 0.2 n NaOH
93.3, 100 mg Sbst.: 11.45, 12.0 ml 0.1 n BrO_3^-

2. Fraktion:

40.3, 37.6 mg Sbst.: 17.4, 16.15 ml 0.2 n NaOH
 143.5, 76.4 mg Sbst.: 16.45, 8.8 ml 0.1 n BrO_3^-

3. Fraktion:

44.8 mg Sbst.: 23.8 ml 0.2 n NaOH
 50.7 mg Sbst.: 5.75 ml 0.1 n BrO_3^-

Fraktion Nr.	% P		% N		N : P
1	11.2	10.7	8.4	8.4	2 : 1.2
2	11.6	11.6	8.0	8.0	2 : 1.3
3	14.3		8.0		2 : 1.6

Durch fraktionierte Fällung mit Methanol kann keine Reinigung des Dinatrium-Hydrazidophosphates erreicht werden.

Umsetzung von $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})(\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)$ mit absolutem N_2H_4

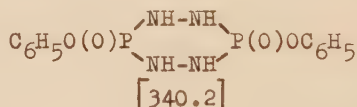
im Molverhältnis 1 : 4

Die Umsetzung wurde in einem mit Schlifführer versehenen Dreihalskolben möglichst unter Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Zu 12.8 g (0.4 mol) über 99%igem Hydrazin, gelöst in 50 ml über P_2O_5 und anschließend über K_2CO_3 destilliertem Acetonitril, wurden unter kräftigem Rühren und Kühlen auf -10° bis -15° 21.1 g (0.1 mol) $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})(\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)$ innerhalb von 30 min zugetropft. Zunächst kristallisiert beim Abkühlen N_2H_4 aus, welches sich unter deutlicher Wärmetönung mit $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})(\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)$ umsetzt. Später gegen Ende der Reaktion scheiden sich die Umsetzungsprodukte als schmierige Paste ab. Setzt man dem Reaktionsgemisch unter Rühren langsam 150 ml Äther zu, wird der Niederschlag filtrierbar. Dieser wird unter Stickstoff abfiltriert und im Vakuum über P_2O_5 getrocknet.

Es wurden 31.5 g Substanz isoliert, bestehend aus einem äquimolaren Gemisch von N_2H_5Cl und $OP(NH-NH_2)_2(OC_6H_5)$ (93 % d. Th.), das zur Umsetzung mit $C_6H_5 \cdot CHO$ verwendet wurde.

Das Filtrat wurde im Vakuum bei 30 - 40° eingeeengt. Als Rückstand hinterblieben etwa 2 g zähflüssige Substanz. Bei Zugabe von H_2O fiel ein farbloser Niederschlag aus, leicht löslich in kaltem Äthanol. Fp. 168 - 169°. (~0.5 g).

37.6; 35.6; 45.9 mg Sbst.: 25.85; 24.5; 31.75 ml 0.2 n NaOH
 4.482 mg Sbst.: 7.037 mg CO_2
 1.780 mg Sbst.: 4.45 mg H_2O
 2.626 mg Sbst.: 0.395 (22°, 744 Torr) ml N_2



Ber.: P 18.2	C 42.4	H 4.2	N 16.5
Gef.: 18.5, 18.5, 18.5	42.8	4.3	17.0

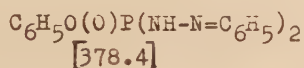
Isolierung von $OP(NH-NH_2)_2OC_6H_5$ als

$C_6H_5O(O)P(NH-N=CH \cdot C_6H_5)_2$

5 g des äquimolekularen Gemisches von N_2H_5Cl mit $OP(NH-NH_2)_2OC_6H_5$ wurden unter Erwärmen in 50 ml H_2O gelöst, von einem geringfügigen wasserunlöslichen Rückstand wurde abfiltriert. Dem Filtrat wurde soviel Äthanol zugesetzt, bis eine Trübung auftrat; danach wurde unter kräftigem Schütteln mit 10 ml Benzaldehyd versetzt. Der alsbald entstehende Niederschlag (gelb) wurde nach etwa 1 h abfiltriert.

Die Ausbeute betrug 5.8 g. Durch Waschen mittels Äther wird Benzalazin herausgelöst; der nunmehr farb-

lose Rückstand wird aus wenig Äthanol umkristallisiert.
Ausbeute 1.2 g; Smp. 178°. Farblose Nadeln.



45.8, 61.6, 54.1 mg Sbst.: 14.45, 19.55, 17.0 ml 0.2 n NaOH

2.274 mg Sbst.: 0.300 (24°/ 742 Torr) N₂

3.960 mg Sbst.: 9.191 mg Co₂, 1.826 mg H₂O

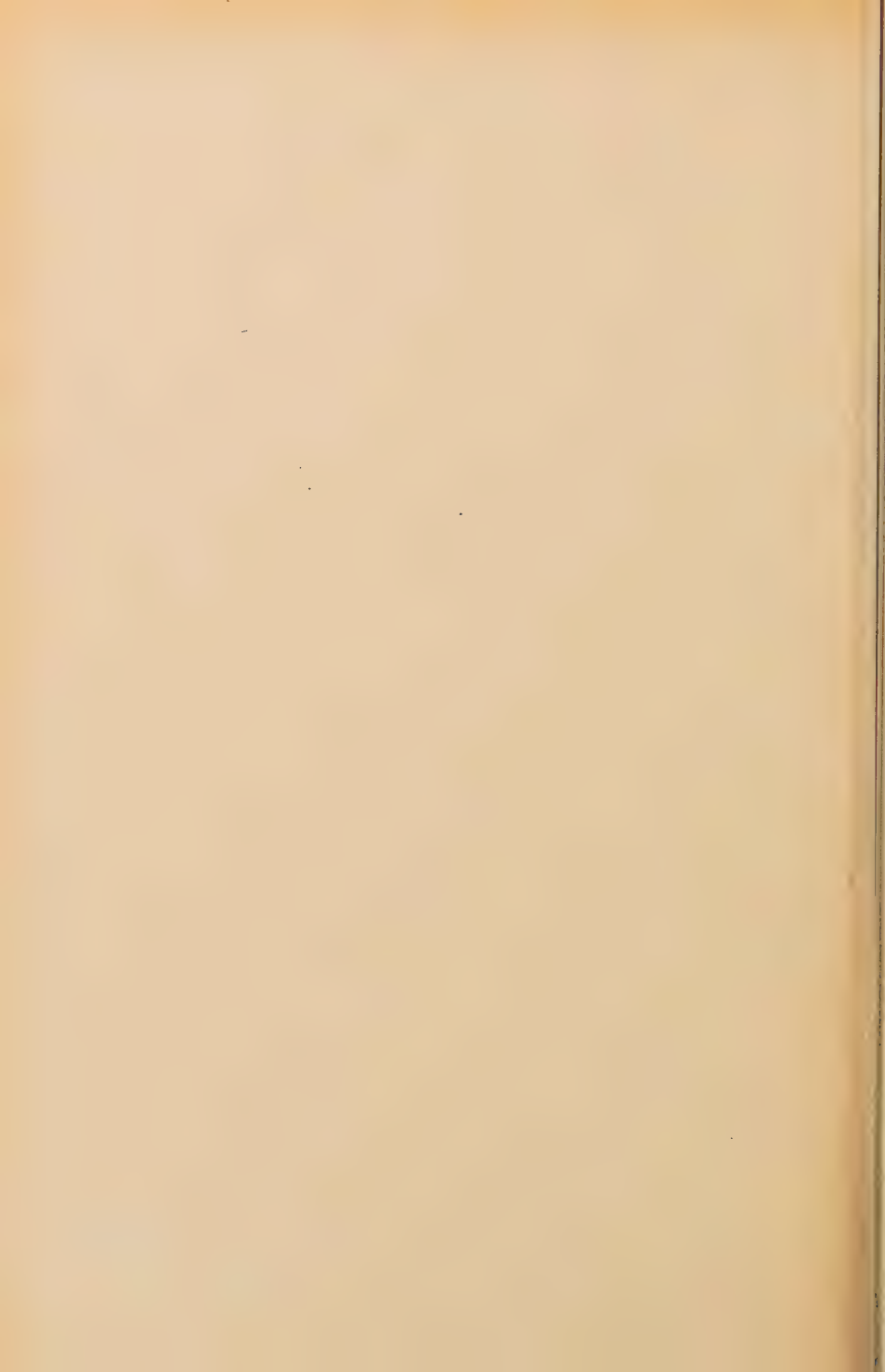
Ber.: P 8.2	N 14.8	C 63.5	H 5.1
-------------	--------	--------	-------

Gef.: 8.5, 8.6, 8.5	14.8	63.3	5.0
---------------------	------	------	-----

LITERATURVERZEICHNIS

1. T. Curtius; Ber.dtsch.chem.Ges. 20, 1632 (1887)
2. R. Stolle; Ber.dtsch.chem.Ges. 32, 799 (1899)
3. W. Traube,
A. Vockerodt; Ber.dtsch.chem.Ges. 47, 938 (1914)
4. W. Traube,
E. Brehmer; Ber.dtsch.chem.Ges. 52, 1284 (1919)
5. P. Baumgarten; Ber.dtsch.chem.Ges. 59 I, 1166 (1926)
6. P. Baumgarten; Ber.dtsch.chem.Ges. 59 II, 1976 (1926)
7. H. Tischer; Diplomarbeit Erlangen 1954
8. R. Stolle
K. Hofmann; Ber.dtsch.chem.Ges. 37, 4523 (1904)
9. F. Raschig; Schwefel und Stickstoffstudien
S. 199 (1924)
10. E. Konrad,
L. Pellens; Ber.dtsch.chem.Ges. 59 I, 135 (1926)
11. A. Meuwsen,
H. Tischer; Angewandte Chem. 67, Nr. 19/20,
1955, Seite 617
12. A. Meuwsen,
n. Tischer; Z.anorg.allg.Chemie 294, 232 (1958)
13. K. Schmid; Dissertation Erlangen 1958
14. R. R. Grinstead; J.Inorg.Nucl.Chem., 4, 287 (1957)
15. L. F. Audrieth,
Shewood F. West; Am.Soc., 77, 5000 (1955)
16. F. L. Hahn; Z.anorg.allg.Chem. 126, 261 (1923)
17. A. Kurtenacker
J. Wagner; Z.anorg.allg.Chem. 120, 261 (1922)
18. F. Ephraim,
M. Sackheim; Ber.dtsch.chem.Ges. 44, 3416 (194)
19. M. Becke-Goehring,
J. Sambeth; Ber.dtsch.chem.Ges. 90, 2075 (1957)
20. M. Becke-Goehring,
J. Sambeth; Z. Angewandte Chem. 70, 594 (1958)
21. H. N. Stokes; Amer.chem. 15, 198 (1893)
22. H. N. Stokes; Amer.chem. 16, 123 (1894)
23. H. N. Stokes; Amer.Chem. 18, 629 (1896)
24. R. Klement,
K. H. Becht; Z.anorg.allg.Chem. 254, 218 (1947)

25. R. Klement,
K. H. Becht; Z.anorg.allg.Chem. 260, 267 (1949)
26. W. Strecker,
H. Heuser; Ber.dtsch.chem.Ges. 57, 1364 (1924)
27. W. Autenrieth,
E. Bölli; Ber.dtsch.chem.Ges. 58, 2144 (1925)
28. F. Fehér,
J. Cremer; Z.anorg.allg.Chem. 287, 175 (1956)
- F. Fehér,
J. Cremer; Z.anorg.allg.Chem. 293, 343, (1958)
29. F. Raschig; Ber.dtsch.chem.Ges. 43, 1924 (1910)
- W. Schlenk,
Th. Weichselfelder; Ber.dtsch.chem.Ges. 48, 669 (1915)
30. H. Bock; Z.anorg.allg.Chem. 293, 233 (1958)
31. Jörg Sambeth; Dissertation Juni 1958, Naturwissen-
schaftlich-Mathematische Fakultät der
Ruprecht-Karl-Universität zu
Heidelberg
32. L. F. Audrieth,
R. Oher,
W. Ch. Smith; J.org.Chem. 20, 1288 (1955)
33. F. Ephraim; Ber.dtsch.chem.Ges. 44, 633 (1911)
- Jacobsen; Ber.dtsch.chem.Ges. 8, 1521 (1875)
- Michaelis; Am.chem.Soc. 326, 129 (1903)
- Rosenmund, Vogt; Arch.pharm. 281, 317 (1943)
34. W. W. Katyschkina, Chem. Z. 129, 2412 (1958)
35. Jones; Ind.Engng.Chem.Anal.Ed. 14, 536 (1942)
36. W. F. Koppeschar; Z.analyt.Chem. 15, 233 (1876)



L e b e n s l a u f

Am 17. März 1931 wurde ich, Leopold H u p f e r , als Sohn des Ingenieurs Richard Hupfer und seiner Ehefrau Elisabeth geb. Wagner in Magdeburg geboren.

Nach 4jährigem Besuch der Volksschule trat ich 1941 in die Goethe-Oberrealschule in Dessau ein; ab 1944 war ich Schüler der Oberrealschule zu Ingolstadt, wo ich im Juni 1950 das Abitur ablegte. Anschließend arbeitete ich ein Jahr als Laborlehrling in der Industrie.

Im Wintersemester 1951 begann ich an der Universität Erlangen das Studium der Chemie und legte im Mai 1956 das Diplom-Chemiker-Hauptexamen ab. Die vorliegende Arbeit zur Erlangung des Doktorgrades führte ich vom Juni 1956 bis Dezember 1958 im Institut für anorg. Chemie der Universität Erlangen aus. Dort bin ich seit Oktober 1956 als wissenschaftliche Hilfskraft, seit Oktober 1958 als Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle beschäftigt.

